

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT DUVERNEY

1^{re} THÈSE

**Contribution à la recherche
des équations de dispersions optique et infrarouge
de certains cristaux cubiques**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 juin 1963 devant la Commission d'Examen

Ch. BOUHET, <i>Professeur,</i>	<i>Président.</i>
Mlle A.-M. VERGNOUX, <i>Professeur</i>	} <i>Examineurs.</i>
C. DELOUPY, <i>Maître de conférences</i>	
J. LECOMTE, <i>Membre de l'Institut</i>	

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1963

Contribution à la recherche
des équations de dispersions
optique et infrarouge
de certains cristaux cubiques

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT DUVERNEY

1^{re} THÈSE

**Contribution à la recherche
des équations de dispersions optique et infrarouge
de certains cristaux cubiques**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 juin 1963 devant la Commission d'Examen

Ch. BOUHET, *Professeur,*

Président.

Mlle A.-M. VERGNOUX, *Professeur*

C. DELOUPY, *Maître de conférences*

J. LECOMTE, *Membre de l'Institut*

} *Examineurs.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1963

FACULTÉ DES SCIENCES

<i>Doyen</i>	B. CHARLES.
<i>Assesseurs</i>	R. JOUTY, I. ASSENMACHER.
<i>Doyen honoraire</i>	P. MATHIAS.
<i>Professeurs honoraires</i> ...	R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIERE, E. TURRIERE, J. SOULA, G. DENIZOT, J. GRANIER.
<i>Professeurs titulaires</i>	M. MOUSSERON, Chimie. L. EMBERGER, Botanique. Ch. BOUHET, Physique. P. MATHIAS, Zoologie et Biologie générale. J.-P. ROIG, Physique. P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie. Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie générale. Mlle G. CAUQUIL, Chimie. J. SALVINIEN, Chimie-Physique. G. COUCHET, Mécanique supérieure. Mlle A.-M. VERGNOUX, Physique. J. AVIAS, Géologie. P. VIELES, Chimie. J. RABINOVITCH, Physique. E. KAHANE, Chimie biologique. J.-J. MOREAU, Mécanique rationnelle. B. CHARLES, Mathématiques pures. J. MOTTE, Botanique. R. JOUTY, Physique. C. CHALIN, Physique. I. ASSENMACHER, Physiologie animale. B. PISTOULET, Physique. Ch. ROUMIEU, Mathématiques. A. POTIER, Chimie minérale. M. BOULX, Mathématiques. Mme J. CHARLES, Mathématiques. R. JACQUIER, Chimie. Mme M. DE POUQUES, Botanique. R. LAFONT, Physique. P. MURAOUR, Géophysique appliquée. J. FALGUEIRETTES, Minéralogie. Mme M. LAFON, Mathématiques. M. MATTAUER, Géologie. P. CAILLON, Physique. G. TOURNE, Chimie.
<i>Prof. titul. en surnombre</i> ...	L. EUZET, Zoologie.
<i>Professeurs sans chaire</i> ...	J. REMY, Géologie. Mme G. VERNET, Biologie animale. H. ANDRILLAT, Astronomie. P. DEMANGEON, Géologie. Ch. SAUVAGE, Botanique. A. BONNET, Botanique. H. CHRISTOL, Chimie. E. GROUBERT, Physique. J. ROUZAUD, Chimie. Mme H. GUASTALLA, Biologie physico-chimique J.-P. LAFON, Mathématiques. A. STEINER, Psychophysiologie. G. LAMATY, Chimie. C. DELOUPY, Physique. L. GRAMBAST, Botanique. R. GAUFRES, Chimie. F. PROUST, Géologie. A. BASSOMPIERRE, Physique. A. MARTINEAU, Mathématiques.
<i>Maîtres de conférences</i> ...	M. LEFRANC, Mathématiques. A. STURER, Mathématiques. Mlle A. BAILLETTE, Mathématiques.
<i>Chargés d'enseignement</i> ...	E. SIAU.
<i>Secrétaire principal</i>	



A MONSIEUR JEAN LECOMTE

Membre de l'Institut

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.

A MADEMOISELLE LE PROFESSEUR A.-M. VERGNOUX

Hommage de profonde gratitude.

AVANT - P R O P O S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Moléculaire et Cristalline de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de Mlle le Professeur A.-M. VERGNOUX.

J'adresse mes bien vifs remerciements à M. J. LECOMTE, Membre de l'Institut, qui m'a fait le très grand honneur de parrainer mes recherches et a accepté de se joindre à mon Jury de thèse malgré ses nombreuses occupations.

M. le Professeur Ch. BOUHET a bien voulu présider ce Jury : qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ce nouvel et bienveillant témoignage d'intérêt qui vient s'ajouter aux nombreux autres dont il n'a pas cessé de me gratifier depuis mon entrée au Laboratoire.

Je remercie Mlle A.-M. VERGNOUX de m'avoir admis dans ses Services avec le grade d'Attaché au Centre National de la Recherche Scientifique, me permettant ainsi de consacrer tout mon temps à cette recherche.

Je la remercie tout spécialement de l'aide fort précieuse, tant expérimentale que théorique, dont elle m'a fait bénéficier et sans lesquelles il m'eût été impossible de terminer ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à M. Cl. DELOUPY, Maître de Conférences, pour ses critiques amicales et constructives, à M. le Professeur R. JOUTY qui m'a fait profiter de son sens aigu des problèmes mécaniques, à M. le Professeur P. CHATELAIN qui s'est toujours intéressé à mes travaux et n'a pas ménagé ses encouragements à mon égard, à M. le Professeur R. LAFONT à qui je suis redevable des magnifiques monocristaux de chlorate et de bromate de sodium, à MM. VIERNE et PHAM qui ont programmé, en un temps record les calculs effectués avec la machine électronique IBM 1620.

Mes remerciements vont aussi aux ouvriers spécialisés de l'atelier, MM. BARRÉ, MOURGUE, REVEL, FAUQUIER, ainsi qu'à M. ROUQUAYROL, collaborateur technique, à qui je dois le délicat travail de taille et de polissage des cristaux.

INTRODUCTION

Lors de mon arrivée au Laboratoire, en Octobre 1956, Mlle A.-M. VERGNOUX et M. Cl. DELOUPY terminaient le spectrophotomètre infrarouge adapté à l'étude des cristaux.

Il manquait cependant au montage les éléments polarisants indispensables : j'ai comblé cette lacune dès les premiers mois de 1957 en fabriquant des polariseurs au sélénium dont j'ai fait, par la suite, une étude plus poussée, expérimentale et théorique, reproduite dans le chapitre III de la Première Partie intitulée : « Appareillage infrarouge spectroscopique ».

Je traite dans les deux autres chapitres de cette Première Partie des modifications que j'ai fait subir à un spectromètre commercial GRUBB et PARSONS S3A, le transformant en un appareil hors série fonctionnant aussi bien avec des prismes qu'avec des réseaux, en double, triple, quadruple faisceau, et permettant des mesures de transmission ou de réflexion cristallines, ces dernières à la température ordinaire, comme à la température de l'air liquide.

Dans la Deuxième Partie, intitulée : « Rappel des théories classiques de la dispersion optique », je résume les théories de DRUDE et de LORENTZ, puis j'expose les idées essentielles de la théorie d'Ewald, laissée dans l'ombre depuis 1912, et qui mérite pourtant réflexion comme je le montre au chapitre III de cette Deuxième Partie en l'appliquant à certains cristaux cubiques réels dans le visible.

Dans la Troisième Partie intitulée : « Etude infrarouge, théorique et expérimentale de monocristaux de chlorate et de bromate de sodium », je confronte ces trois théories entre elles et aux mesures du pouvoir réflecteur infrarouge que j'ai faites, avec l'appareillage décrit dans la Première Partie.

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILLAGE INFRAROUGE SPECTROSCOPIQUE

CHAPITRE I : **Disposition optique**

CHAPITRE II : **Mécanismes**

CHAPITRE III : **Polariseurs à lames minces de sélénium.**

CHAPITRE I

DISPOSITION OPTIQUE

Les schémas d'ensemble sont donnés sur les figures 1, 2 et 3.

Le bloc monochromateur (fig. 1) est celui d'un S3A GRUBB et PARSONS à prismes.

Il peut fonctionner à volonté, soit avec des prismes K comme éléments disperseurs (fig. 2), soit avec des réseaux R (fig. 3) : il suffit d'enlever le prisme et de le remplacer par un réseau pour passer d'un fonctionnement à l'autre.

Il n'est pas nécessaire, au cours de cette opération, de rien changer aux autres éléments optiques, ce qui est agréable en ce qui concerne l'off-axis J, dont on connaît les difficultés de réglage.

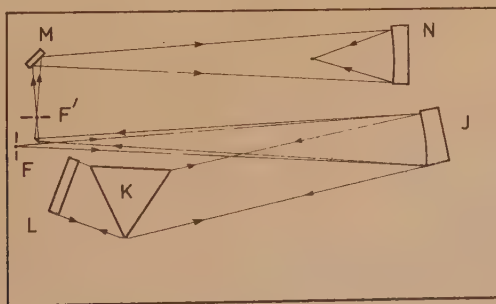


FIG. 1

Bloc monochromateur S3A Grubb et Parsons

Le miroir M (fig. 1) a été supprimé : le faisceau lumineux sort de l'appareil. La thermopile SCHWARTZ et son miroir elliptique N ont été rendus amovibles et sont utilisables en un seul bloc en dehors de la plateforme du spectromètre habituel (fig. 2 et 3).

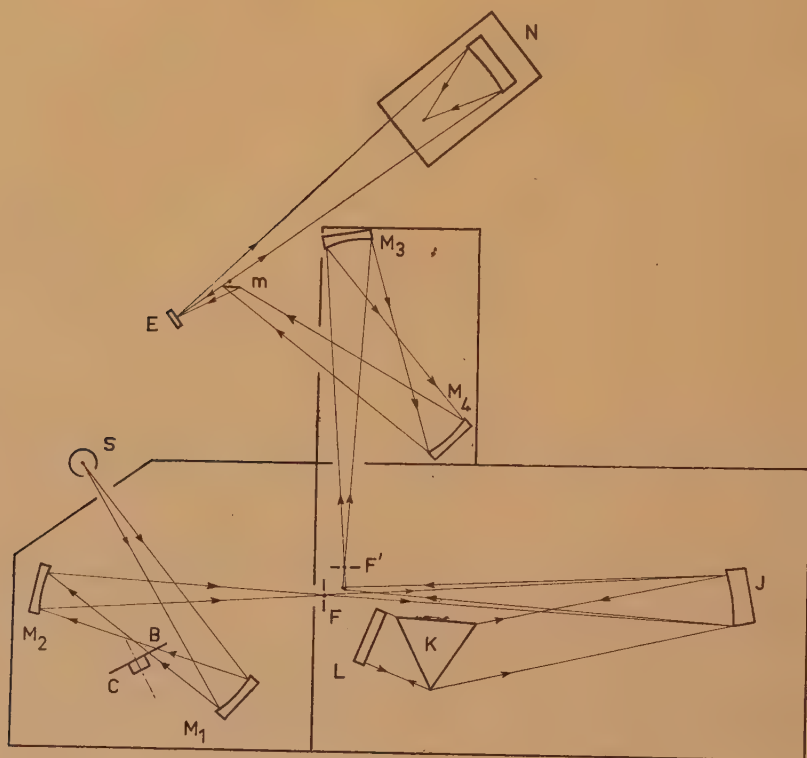


FIG. 2
Montage avec les prismes

I. — BLOC SOURCE.

a) Le globar S.

Il a été construit au Laboratoire.

Son élément principal (fig. 4) est le cylindre de carborundum C, baguette chauffante de four électrique de 4 mm de diamètre qui, lorsqu'elle est parcourue par 5 ampères sous 40 volts, émet dans l'infrarouge avec un maximum d'émission voisin de 2,5 microns.

Le tube Ch, en cuivre rouge épais, a été latéralement rainuré à la fraiseuse et constitue une chemise à circulation d'eau dont le tube en laiton mince Ch', enfoncé à frottement, assure l'étanchéité.

A et B sont les arrivées de l'eau de refroidissement, T est une tige support, F la fenêtre du Globar dont les dimensions extérieures sont de 13 cm de hauteur pour 4 cm de diamètre, soit un encombrement somme toute assez faible.

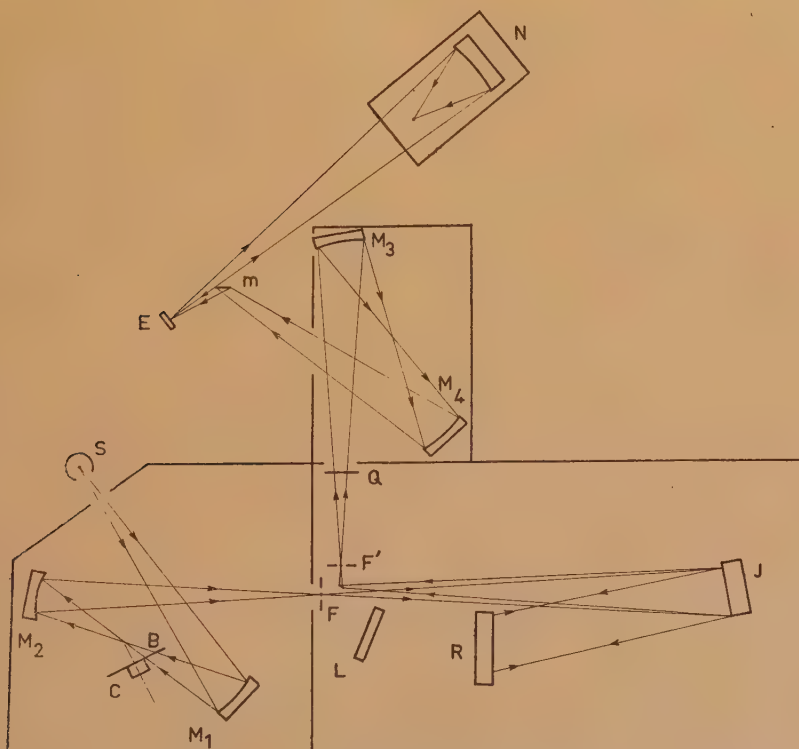


FIG. 3
Montage avec les réseaux

b) **Bloc condenseur** (fig. 2 et 3).

Il a été conçu sur le même principe que celui du « R2 Radiation Unit » du S3A commercial et réalisé au Laboratoire.

Deux miroirs sphériques concaves identiques réalisent un montage symétrique : les aberrations du 1^{er} miroir M1 sont ainsi corrigées par le 2^e, M2 ; il y a en effet intérêt à ce que le système condenseur

soit le plus stigmatique possible, la brillance de la source S étant alors transportée intégralement sur son image S', confondue avec la fente d'entrée du monochromateur. Toute perte en stigmatisme se traduit, en définitive, par une perte de flux.

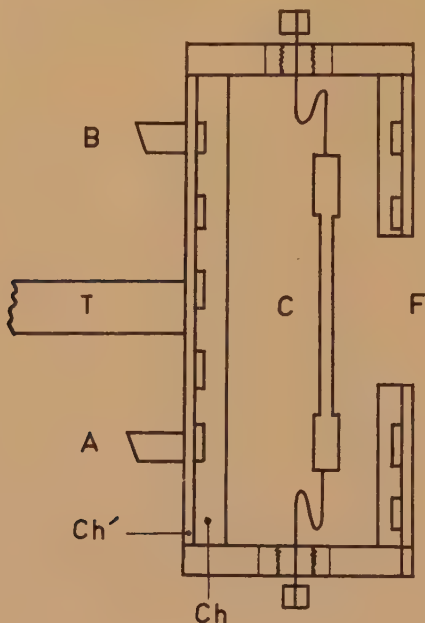


FIG 4
Le globar

Il est, d'autre part, commode, dans cette disposition, de placer le chopper C au voisinage du point de convergence B de la lumière, entre les deux miroirs ; la place du chopper, avant la fente d'entrée, éliminant les perturbations provenant de l'émission de ses pales (ou de l'émission des prismes chauffés en permanence pour maintenir leur température un peu au-dessus de celle du Laboratoire).

Les deux miroirs ont 20 cm de rayon ; ils sont portés par une plateforme en duralumin, fixée latéralement sur la carcasse du S3A. Leurs ouvertures (80 mm) ont été choisies en fonction de celle du monochromateur dont le 1^{er} miroir est uniformément éclairé lorsque le positionnement des deux miroirs, M1 et M2, l'un par rapport à l'autre, est lui-même correct.

Ce réglage est réalisé une fois pour toutes et définit la position de la source.

II. — BLOC MONOCHROMATEUR.

1°) Montage avec les prismes.

Toutes les radiations arrivent sur la première, face du prisme sous la même incidence i_0 , en montage LITTROW (fig. 5).

— La radiation λ_0 qui est au minimum de déviation D_0 pour cette incidence i_0 et l'angle A du prisme est telle que :

$$D_0 = 2 i_0 - A$$

$$\sin i_0 = n(\lambda_0) \sin A/2$$

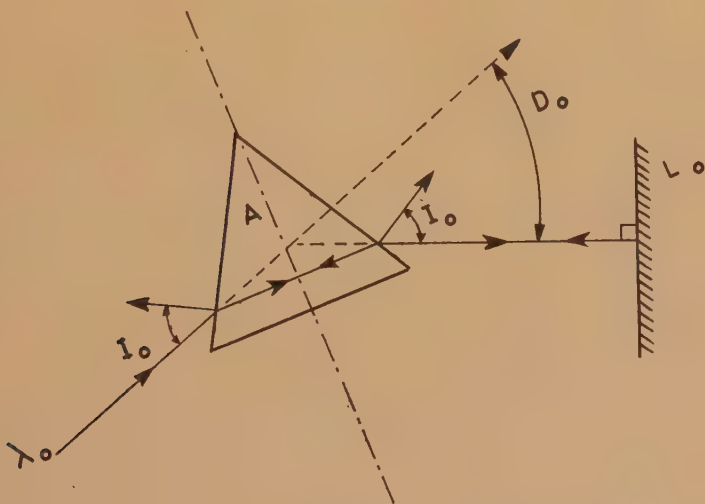


FIG. 5

Le prisme en montage Littrow

Elle sort du spectromètre lorsque le miroir de LITTROW est dans la position L_0 . Lorsque celui-ci tourne de θ à partir de cette position, la radiation qui sort correspond à une déviation :

$$D = D_0 - \theta \quad (\theta \text{ algébrique, } \theta \cdot (\lambda - \lambda_0) > 0)$$

La radiation λ n'est plus dans les conditions de stigmatisme rigoureux et l'écart θ/D peut atteindre 17 % quand $\theta = 6^\circ$.

L'expérience montre que la largeur spectrale est pratiquement celle calculée pour un prisme fonctionnant au minimum de déviation en double passage :

$$d\lambda = 0,5 \cdot \alpha (d\lambda/dn) \cdot [\sin^{-2} A/2 - n^2]^{0,5}$$

α étant la largeur angulaire de la fente de sortie.

J'indique dans le tableau ci-dessous les largeurs spectrales calculées pour le prisme de sel gemme :

Tableau des largeurs spectrales théoriques pour le prisme de sel gemme
(Angle de 60° ; fentes d'entrée et de sortie égales à 0,01 mm).

ν en cm^{-1}	2000	1668	1430	1250	1110	1000	910	835	770	715	666
$d\nu$ en cm^{-1} ...	1,5	0,9	0,6	0,4	0,3	0,2	0,16	0,12	0,09	0,06	0,05
λ en μ	5	6	7	8	9	10	11\	12	13	14	15

On voit qu'à 6μ , avec une fente de 0,04 mm, le $d\nu$ calculé est de $3,6\text{ cm}^{-1}$. D'après le constructeur, il est expérimentalement de 3 à 4 cm^{-1} . La longueur d'onde est dans ce cas définie à 2,4 % à 1668 cm^{-1} .

En fait, le montage placé entre le bloc monochromateur et le bloc récepteur provoque une perte de lumière : à 1000 cm^{-1} , la largeur des fentes donnant une déviation I_0 de l'enregistreur égale aux $3/4$ de son élongation maximum est de 0,30 mm.

La longueur d'onde n'est donc pratiquement définie qu'à la précision de 0,006.

Je dispose de trois prismes dispersifs de même angle 60° :

un prisme en sel gemme (utilisable de 2 à 15μ),

un prisme en bromure de potassium (utilisable de 15 à 24μ),

un prisme de silice fondue (utilisable de 2 à $3,5\mu$).

La dispersion du prisme en bromure est environ le tiers de celle du prisme en sel gemme, celle de la silice fondue lui étant dix fois supérieure.

Chaque prisme est fixé sur sa plateforme individuelle et peut être placé rapidement à l'intérieur du spectromètre sans modification des réglages optiques.

L'angle d'incidence i_0 est sensiblement le même pour les trois prismes : $48^\circ 21'$; $48^\circ 21'$; $48^\circ 30'$.

Ces angles ont été choisis, aux dires du constructeur, de telle sorte que, la courbure moyenne des images étant sensiblement la même pour les trois prismes, elle puisse être compensée par celle de la fente d'entrée dont l'image dans le visible est effectivement rectiligne au niveau de la fente de sortie.

Le montage avec les prismes est souvent employé malgré ses performances moyennes du point de vue résolution car il est commode dans une exploration rapide des spectres et indispensable dans les régions où le filtrage des ordres supérieurs des réseaux est de mauvaise qualité.

2^o) Montage avec les réseaux.

Les monochromateurs à réseaux sont, à pouvoir de résolution égal, plus lumineux que ceux à prismes [1], [2].

C'est pourquoi j'ai transformé le S3A commercial en un appareil hors série pouvant fonctionner aussi bien avec ses prismes qu'avec deux réseaux par réflexion de 75 et 150 traits au mm blazés respectivement à 8 et 4 microns : cette solution, en ne sacrifiant pas le montage avec les prismes comme le font de nombreux auteurs [3], [4], [5], [6], réunit sur un seul bloc les qualités du S3A et des monochromateurs à réseaux,

a) *Le montage est celui de LITTROW* (fig. 6).

Le réseau échelette R est placé dans le faisceau de lumière parallèle réfléchi par l'off-axis J.

Les radiations qui sortent sont diffractées sur elles-mêmes :

$$K \cdot \lambda = 2 a \sin i$$

i angle d'incidence, a période du réseau, K ordre entier. La radiation qui est au « blaze » (fig. 6) dans le premier ordre correspond à : $i = \psi$, angle de blaze ($17^{\circ}22'$, le même pour les deux réseaux) et a pour longueur d'onde :

$$\lambda_0 = 2 a \sin \psi$$

La dispersion angulaire $\partial i / \partial \lambda$ est D :

$$D = K / (2 a \cos i)$$

La largeur spectrale est :

$$d\lambda = \alpha / D \quad \alpha \text{ largeur angulaire des fentes.}$$

Pour $\alpha = 6.10^{-4}$ radian (fente de 0,30 mm), le réseau à 75 traits au mm ayant dans le premier ordre une dispersion D de 40 rad/mm ($i = 22^{\circ}$ lorsque la radiation de 10μ est sur la fente de sortie), on calcule :

$$d\lambda = 1,5 \cdot 10^{-2} \mu \text{ soit } d\lambda / \lambda = 1,5 / 1000,$$

le gain sur la définition de la longueur d'onde est de 4 par rapport au prisme de sel gemme pour les mêmes fentes.

L'axe A de rotation du réseau est différent de l'axe A' du miroir de LITTROW L (fig. 3) : il m'est apparu en effet que la solution de COATES (qui substitue le réseau à L en laissant les prismes en place) ne permet pas la souplesse désirée en ce qui concerne le changement de réseau suivant la région spectrale.

La position de A a été choisie de façon à autoriser une rotation totale de 18° environ, suffisante pour un défilement complet des

spectres, sans diaphragmation accidentelle du faisceau issu de la fente d'entrée. Cette condition limite la dimension transversale des réseaux à 90 mm environ.

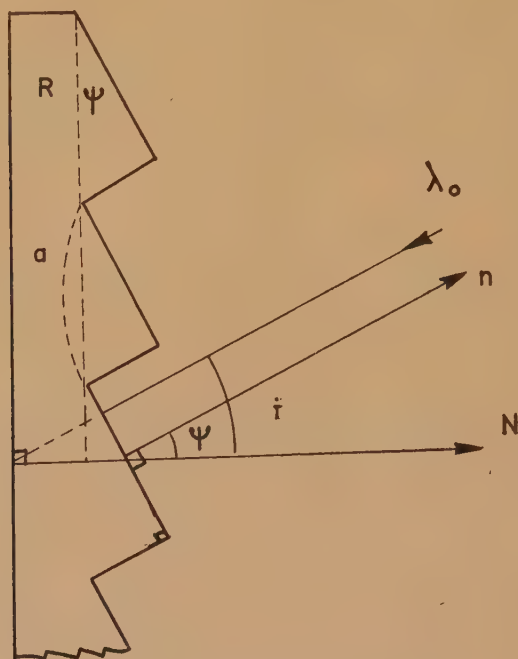


FIG. 6

Le réseau en montage Littrow

Toute leur largeur striée (80 mm) n'est d'ailleurs pas utilisée, la section du faisceau étant de 70 mm au niveau du réseau : soit une résolution théorique de $70 \times 75 = 5\,250$ dans le premier ordre, beaucoup plus grande que la résolution pratique (inférieure à 700) imposée par la largeur des fentes : si le réseau est choisi « large », ce n'est pas par espoir d'un gain en résolution théorique, mais pour qu'il recueille la totalité du flux incident.

b) Séparation des ordres.

Si λ_1 est la radiation du premier ordre, on trouve en sa compagnie sur la fente de sortie, les longueurs d'onde plus courtes $\lambda_1/2$, $\lambda_1/3$, $\lambda_1/4$, etc... λ_1/K ... Le réseau, contrairement au prisme, n'effectue qu'un « tri » imparfait des longueurs d'onde qu'il reçoit : il faut

finir de « monochromatiser » en éliminant les radiations indésirables à l'exception de celle que l'on veut garder : c'est le délicat problème de la séparation des ordres.

La solution habituelle [1], [3], [5] consiste à éclairer la fente d'entrée du monochromateur à réseaux avec de la lumière déjà purifiée partiellement par un prémonochromateur à prismes.

Une deuxième solution [4], [8] consiste à employer des substances à absorption sélectives :

filtres « passe-bande » qui ne transmettent qu'entre les longueurs d'onde caractéristiques du filtre λ_1 et λ_2 ,

filtres « passe-bas » qui éteignent les longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de « coupure ».

Le principe de la séparation des ordres est le suivant :

si : $\lambda_1/(K + 1) < \lambda_1 < \lambda_1/K < \lambda_2 < \lambda_1/(K - 1)$

la radiation λ_1/K filtre seule du monochromateur.

C'est cette deuxième solution que j'ai adoptée en raison de son extrême simplicité : les filtres passe-bas de la série 200 KODAK (graphique fig. 7) ont des coupures échelonnées de $0,5 \mu$ en $0,5 \mu$ depuis 1μ jusqu'à 5μ .

Pour $\lambda_1 = 10 \mu$ par ex., la radiation du second ordre est éliminée par le filtre F5 dont la coupure est à 5μ : les autres radiations d'ordre plus élevé sont elles aussi éliminées ; comme il n'y a pas de longueurs d'onde plus grandes, aucun problème ne se pose côté grandes longueurs d'onde.

Au fur et à mesure que λ_1 diminue, la transmission du filtre F5 baisse. On doit alors changer de filtre, en prenant seulement la précaution d'utiliser à chaque λ_1 le filtre dont la coupure est immédiatement supérieure à $\lambda_1/2$.

Avec les réseaux blazés à 4μ et 8μ , associés à la série 200 KODAK, on couvre ainsi tout l'intervalle allant de $2,5$ à 10μ .

Il faut cependant préciser quantitativement ces indications qualitatives :

Si $\Phi(K)$ est le flux provenant de l'ordre K qui tombe sur le récepteur, le pourcentage $C(K)$ de cet ordre dans le flux total est :

$$C(K) = \Phi(K) / \sum_i \Phi(i)$$

Le filtrage de l'ordre K serait parfait si $C(K)$ était égal à 1.

Dans la pratique, $C(K)$ est toujours inférieur à 1 : on introduit dans les mesures d'intensités des erreurs du même ordre de grandeur que les écarts de $C(K)$ à l'unité, ce qui est fâcheux si on espère atteindre la précision de 1 ou 2 %.

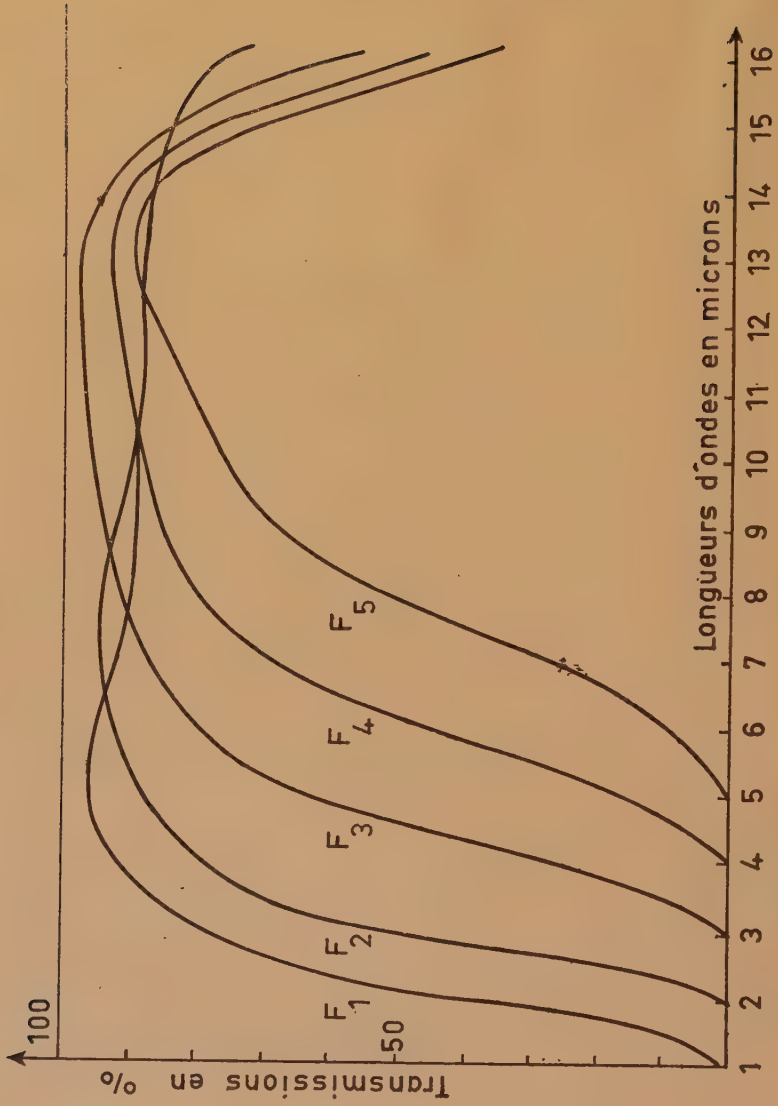


FIG. 7. — Transmission des filtres IR de la série 200 Kodak-Pathé

La méthode la plus logique pour déterminer les coefficients $C(K)$ consiste à faire l'étude séparée des trois fonctions $T(\lambda)$ transmission du filtre, $R(\lambda)$ pouvoir réflecteur du réseau, $E(\lambda)$ pouvoir émissif de la source.

Le flux transporté par la radiation d'ordre K est en effet (voir JACQUINOT [2]) :

$$\Phi(\lambda_1/K) = S \alpha^2 \beta \sqrt{4a^2 - \lambda_1^2} \cdot I/K \cdot E(\lambda_1/K) \cdot T(\lambda_1/K) \cdot R(\lambda_1/K)$$

de sorte que :

$$C(K) = \frac{I/K \cdot E(\lambda_1/K) \cdot T(\lambda_1/K) \cdot R(\lambda_1/K)}{\sum_j I/j \cdot E(\lambda_1/j) \cdot T(\lambda_1/j) \cdot R(\lambda_1/j)}$$

Dans la mesure où la source infrarouge se comporte comme un corps gris, on peut prendre pour $E(\lambda)$ la fonction de PLANCK réduite correspondant à un maximum d'émission situé à $2,5 \mu$.

Les brillances des divers ordres sont sensiblement et pour $\lambda_1 = 8 \mu$ par exemple :

K :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
E :	(0,11)	(0,64)	(1,0)	(0,80)	(0,57)	(0,30)	(0,14)	(0,056)	(0,02)	(0,008)	(0,003)

Le réseau R8 étant pour cette valeur λ_1 , au blaze dans tous les ordres, on peut supposer tous les R égaux et ne tenir compte que des produits $I/j \cdot E.T$.

Si le filtre employé est F4, $T(8) = 0,80$, le numérateur de $C(1)$ vaut $0,80 \cdot 0,11 = 0,088$. Pour les longueurs d'onde inférieures à la « coupure » (4μ), la transmission de F4 est très petite, difficilement mesurable : la maison KODAK indique une « densité moyenne de 3 » ; je prendrai cette valeur comme ordre de grandeur pour la transmission de F4 commune à tous les ordres supérieurs au premier : ceux-ci donnent donc un flux proportionnel à :

$$0,003 \cdot (0,64/2 + 1/3 + 0,80/4 + 0,57/5 + 0,30/6 + 0,14/7 + 0,56/8 + 0,02/9 + 0,008/10 + 0,003/11) = 0,003 \times 1,04727, \text{ soit environ } 0,0315.$$

Dans cet exemple, $C(1) = 88/91 = 97 \%$.

Si, au lieu de prendre F4, on utilise F5, on diminue la pureté du spectre, la transmission de F5 n'étant plus que de $0,50$ à 8μ :

$$C(1) = 0,50 \times 0,11/0,058 = 95 \%.$$

Il faut donc, dans chaque intervalle spectral, choisir le filtre qui a le coefficient $C(1)$ le plus élevé,

On voit que la séparation obtenue, avec les réserves déjà faites, est acceptable : l'affaiblissement inégal des R pour les radiations en dehors du blaze contribue d'ailleurs à améliorer les $C(1)$ pour ces longueurs d'onde. Seule, la région supérieure à $10\ \mu$ est actuellement défavorisée, se trouvant à la limite de coupure du filtre $F5$; la souplesse de la méthode est évidemment tributaire des filtres disponibles.

c) *Choix des réseaux.*

De nombreux auteurs proposent des théories plus ou moins compliquées permettant le calcul de la fonction $R(\lambda)$. La formule d'HADNI [7] a l'avantage d'être la plus simple. Elle est aussi suffisamment exacte pour guider dans le choix des réseaux.

J'ai représenté sur graphique (fig. 8) la fonction $R(\lambda)$, calculée en tenant compte des deux facettes diffractantes supposées de largeurs $a \cdot \cos \psi$ et $a \cdot \sin \psi$ pour le réseau $R8$, $\psi = 17^\circ 22'$ (blaze à $8\ \mu$) ; les différentes arches correspondent aux différents ordres.

On voit que $R(\lambda)$ ne s'affaiblit pas de plus de 50% de sa valeur au blaze dans les intervalles : $6 - 13\ \mu$ pour le premier ordre ; $3,25 - 5\ \mu$ pour le deuxième ; $2,6 - 3,2\ \mu$ pour le troisième, etc... La règle empirique de COATES [8] donnerait un intervalle $4 - 16\ \mu$ pour le réseau blazé à $8\ \mu$, prévision sans aucun doute trop optimiste étant donnée la chute rapide des R calculés côté courte longueur d'onde du blaze.

Le « recouvrement » des ordres (à $5,3\ \mu$, $3,2\ \mu$) autorise l'emploi du seul réseau $R8$ pour tout l'intervalle allant de $2,2\ \mu$ environ à 13 ou $14\ \mu$, à condition toutefois de filtrer successivement les ordres 3, 2 et 1.

Il y aurait d'ailleurs intérêt à travailler dans les ordres élevés, la résolution étant double ou triple de celle du premier : malheureusement les filtres passe-bande sont actuellement rares et chers ; c'est pourquoi le réseau $R8$ ne pouvant fonctionner que dans le premier ordre, cède la place, vers $5,5\ \mu$, au réseau $R4$ (blazé à $4\ \mu$) couvrant dans le premier ordre l'intervalle $2,5 - 6\ \mu$.

Les deux réseaux ayant le même angle de blaze $\psi = 17^\circ 22'$, sont au blaze pour la même incidence ; en les montant dos à dos, le passage de l'un à l'autre, rapide et commode, se fait par une rotation de 180° de leur plateforme commune.

Il faut cependant indiquer que la substitution des réseaux entre eux provoque des déplacements aléatoires en longueur d'onde d'une amplitude maximum de 10 à $20\ \text{cm}^{-1}$, ce qui nécessite le repérage systématique sur chaque enregistrement d'une raie d'absorption bien connue ; l'expérience montre que les spectres sont ainsi étalonnés avec une précision et une fidélité nettement supérieures à la résolution pratique du monochromateur.

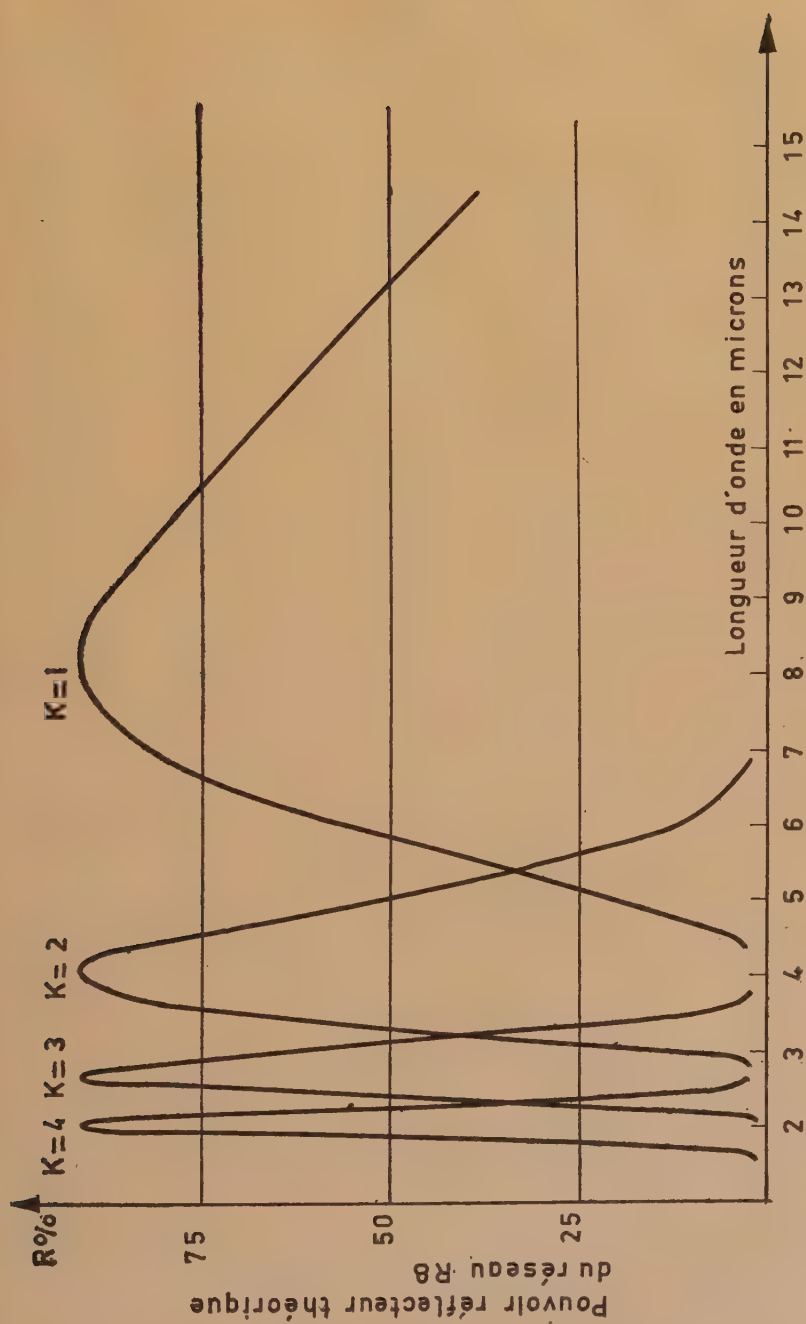


FIG. 8. — Pouvoir réflecteur théorique du réseau R8 blazé à huit microns dans le 1^{er} ordre.

III. — MONTAGES ANNEXES.

1^o) Bloc condenseur-récepteur.

Il est représenté (fig. 2 et 3) : M₃ et M₄ sont deux miroirs sphériques identiques entre eux et aux miroirs M₁ et M₂ du bloc condenseur-source. Le miroir plan m forme l'image, en grandeur égale de la fente de sortie F' sur le cristal ; l'incidence moyenne sur celui-ci ne dépasse pas la demi-ouverture du faisceau de sortie, soit 4° environ.

Le récepteur (thermopile SCHWARTZ, ou GOLAY) est situé au foyer du miroir elliptique N dont l'autre foyer coïncide avec le plan du cristal ; des vis de réglage permettent un déplacement lent de N sur sa plateforme, ou dans le cas du miroir de PFUND (récepteur GOLAY), l'orientation de celui-ci.

La disposition précise des éléments optiques situés après la fente de sortie varie suivant les conditions expérimentales désirées, souplesse d'utilisation interdite par les appareils commerciaux conçus en vue d'un but unique.

En supprimant le miroir m et en plaçant le récepteur dans le faisceau directement réfléchi par M₄, on opère en transmission ; en déplaçant M₄ sur sa plateforme, on diminue la convergence des faisceaux (expériences en lumière presque parallèle) ; les miroirs M₃ et M₄ sont d'ailleurs remplaçables par d'autres (expériences à basses températures par exemple).

Il faut procéder, après chaque changement, au réglage de la concentration sur le récepteur, réglage délicat surtout lorsque la cible est petite (2 × 0,2 mm pour la thermopile). Aussi, la plupart des auteurs tournent cette difficulté en opérant « avant » la fente d'entrée, le cristal étant placé dans la totalité du flux émis par le global bien qu'il soit préférable d'éclairer celui-ci en lumière monochromatique, c'est-à-dire d'opérer, comme je le fais, « après » la fente de sortie.

2^o) Mesure d'un pouvoir réflecteur à la température de l'air liquide.

La solution habituellement adoptée pour les mesures à basse température [1] consiste à placer le cristal dans une enceinte refroidie en permanence par une circulation d'air liquide. La plus grosse difficulté tient à la condensation de la vapeur d'eau en givre sur les fenêtres.

C'est pourquoi, j'ai mis au point une autre méthode ayant pour but d'éviter l'inconvénient dû à l'existence même de ces fenêtres.

Le montage basse température est représenté (fig. 9).

Le cristal est horizontal au fond du creuset métallique C qui trempe jusqu'à son bord supérieur dans l'air liquide du dewar Dw.

Les deux miroirs sphériques M'_3 et M'_4 ont 50 cm de rayon et sont à 50 cm du cristal ; l'incidence sur celui-ci reste ainsi de l'ordre de 5° . Les deux miroirs plans m_3 et m_4 dévient les rayons verticalement, puis horizontalement. L'image de la fente de sortie F' se fait sur le cristal. L'ensemble M'_4m_4 en forme une image réelle F'' au foyer du miroir elliptique N. Ce montage optique est identique au montage habituel, mais il est « vertical » parce que l'air liquide contenu dans le dewar est horizontal.

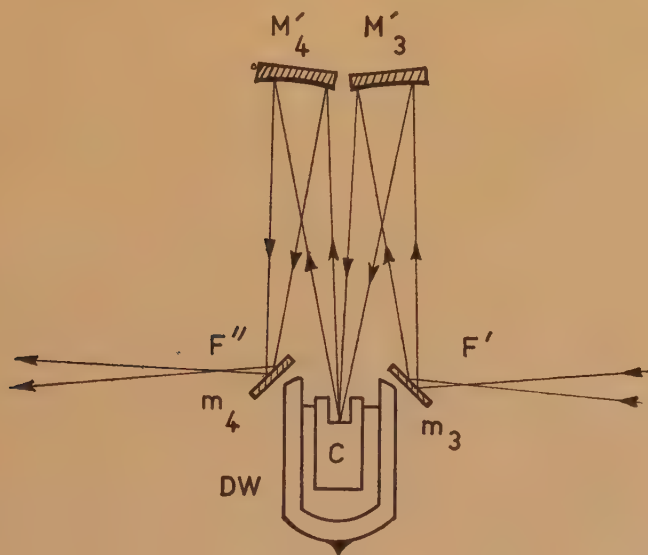


FIG. 9

Montage basse température

Ce dewar, de six litres de capacité, garde l'air à l'état liquide pendant plusieurs heures, sans baisse du niveau par rapport au cristal qui, au contact du métal, se met donc rapidement à une température voisine de celle d'ébullition de cet air liquide (-180°).

Les dimensions du creuset en duralumin (100 mm de hauteur, 75 mm de diamètre) ont été choisies larges pour augmenter sa capacité calorifique (volant thermique).

Le cristal, situé à 40 mm en dessous de son bord supérieur, est pratiquement dans l'air liquide.

Trois vis, situées en dehors du dewar, permettent le réglage de l'horizontalité du cristal.

Si on ne prend aucune précaution, la vapeur d'eau atmosphérique se condense en givre sur le cristal. J'empêche cette condensation en faisant dégager dans le dewar un courant d'azote sec, préalablement refroidi et « piégé » par circulation dans un autre dewar de six litres rempli d'air liquide. Le débit efficace est de 1 kg, 5 à la minute, ce qui, avec une bouteille gonflée à 150 kg laisse plus d'une heure de libre pour réaliser l'expérience d'une durée de 40 minutes environ.

La tubulure de dégagement de l'azote est placée dans l'air liquide et loin du creuset, de façon à éviter de perturber la température d'équilibre atteinte par celui-ci.

La marche d'une expérience est alors la suivante :

a) Le dewar Dw étant vide d'air liquide, on place sur le cristal une lamelle de microscope aluminée, de $1/10^e$ de mm d'épaisseur et on enregistre, en entraînement continu, le « I_0 », le globar étant alimenté en alternatif, stabilisé par régulateur.

b) On enlève la lamelle sans faire bouger le cristal et on enregistre le « I_1 » de celui-ci dans sa position au fond du creuset.

c) Le cristal étant protégé par un couvercle, on verse l'air liquide dans le dewar. On établit le dégagement d'azote qui chasse la vapeur d'eau. On découvre alors le cristal et on enregistre le « I_2 » à la température de l'air liquide.

— Le quotient I_2/I_0 donne le pouvoir réflecteur du cristal à basse température par rapport à celui de l'aluminium à la température ordinaire.

La fidélité du I_0 est de 2 à 3 % dans ces expériences. D'autre part, le « zéro » du récepteur est rigoureusement fixe (thermopile du S3A). La précision de la mesure du pouvoir réflecteur dans ces conditions est de l'ordre de 4 %.

Lorsque l'effet relatif de température est nettement supérieur à cette valeur, la méthode est intéressante par sa commodité et sa rapidité ; l'absence de fenêtres évite les pertes de flux : il est aisé d'opérer à la température de l'air liquide avec les mêmes fentes qu'à la température ordinaire. Les comparaisons se font ainsi à résolution constante, ce qui permet de préciser les effets spécifiquement dus à l'abaissement de la température.

CHAPITRE II

MÉCANISMES

La modification apportée à l'appareil commercial a été le montage, sur la plate-forme initiale, d'un axe de rotation A pouvant entraîner une plate-forme réseau avec la précision optique correspondant à la résolution de cet élément disperseur.

Un ensemble électromécanique transforme d'autre part l'appareil initial, simple faisceau, en double, triple ou quadruple faisceau.

I. — MONTAGE DU RÉSEAU SUR LA PLATE-FORME DU S3A.

a) **L'axe A** (fig. 10), **en acier extra-dur**, est rectifié au micron dans la zone zz' qui glisse à frottement doux dans un V en bronze d'aluminium, vissé sur la plate-forme supérieure P, laquelle est trouée pour laisser passer l'axe.

— En Z, un cône appuie l'axe sur une bille de roulement B, libre de tourner dans son logement conique C. La vis, dont l'écrou E est fixé à la plate-forme d'appui P', permet le réglage en hauteur de l'axe.

La plateforme P', de $10 \times 30 \times 10$ cm, en duralumin, est rivée par les flasques F (fig. 10) à la carcasse du S3A et assure la rigidité nécessaire pour définir position et rotation du réseau avec la précision métrologique recherchée.

Le ressort r (fig. 10) fixé en F, exerce une pression réglable et modérée sur A, par action sur la vis v.

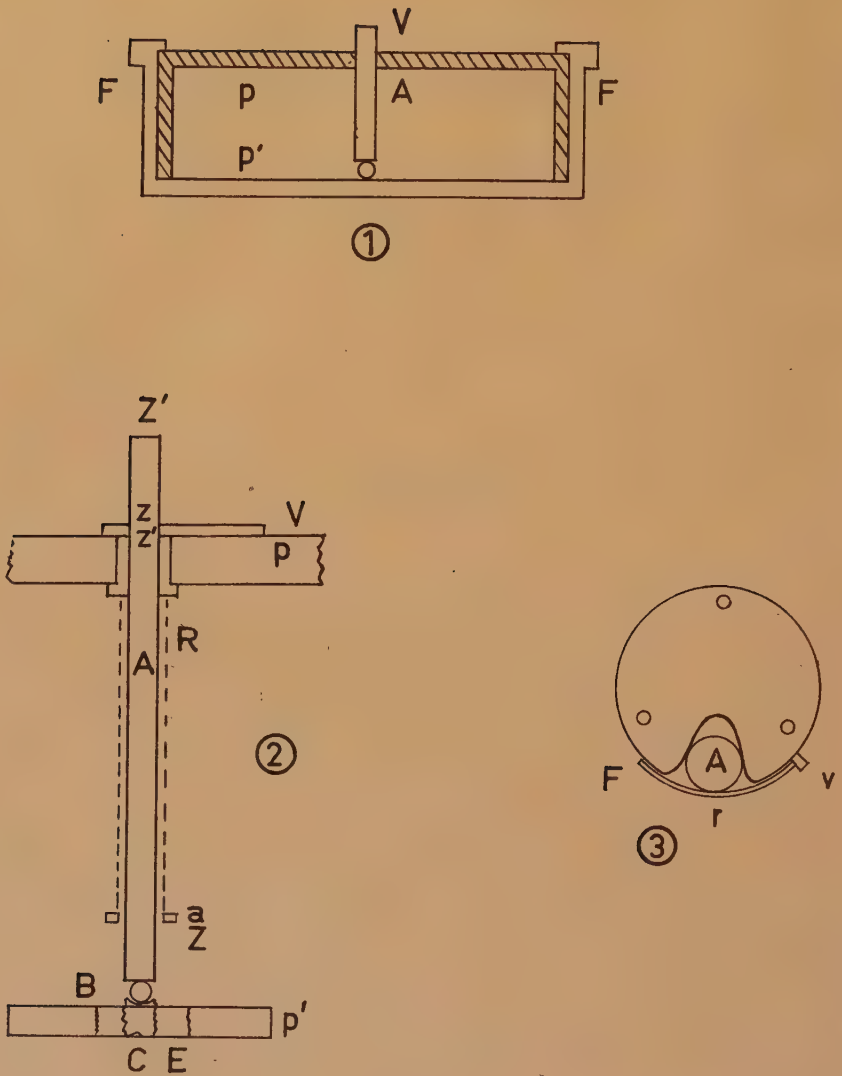


FIG. 10

1. — Schéma des flasques d'appui et de la plate-forme supportant l'axe des réseaux.
(Coupe transversale.)
2. — Ensemble du montage de l'axe des réseaux.
3. — Le V en bronze d'aluminium.

Le ressort R (fig. 10), légèrement comprimé entre P et la rondelle a solidaire de A, appuie celui-ci sur B.

b) Montage des plates-formes porte-réseau :

En Z' (fig. 11) est clavetée la plate-forme R₁ qui dépasse en permanence de la plate-forme P : sur elle vient se visser la plate-forme porte-réseau proprement dite (R₂, R'₂), dans l'utilisation réseau. Dans l'utilisation prisme, on enlève R₂R'₂ et la plate-forme des prismes vient se placer à 3 mm au-dessus de R₁ : le peu de place dont je pouvais disposer pour compléter l'appareil commercial a été la principale difficulté.

R'₂ repose sur R₂ par trois vis permettant le réglage de la verticalité des réseaux.

c) Fixation des réseaux.

Les deux réseaux R et R' sont montés symétriquement dos à dos (fig. 11), réalisant par eux-mêmes l'équilibrage nécessaire pour éviter la torsion de l'axe A.

Le couvercle nervuré C (fig. 11) applique R et R' sur l'étrier E, vissé sur la rondelle R''₂ pivotant, folle, autour de A. Le passage rapide d'un réseau à l'autre est obtenu par une rotation de 180°, puis immobilisation de R''₂ par les vis v.

d) Entraînement de A.

J'ai pu réaliser l'entraînement direct de A par un levier L, indépendant du levier L' d'entraînement de l'axe A' du miroir de LITROW ; les qualités mécaniques de l'appareil commercial sont donc absolument inchangées.

Le levier L, construit à l'atelier, est constitué de trois pièces solidaires les unes des autres : deux mâchoires enserrant l'axe A, une lamelle plate de 1 mm d'épaisseur autorisant une flexion légère, un tenon entraîné par le même écrou que celui de L'.

La même vis hélicoïdale est donc utilisée en fonctionnement prisme ou en fonctionnement réseau, les deux axes A et A' étant entraînés en permanence. L'augmentation du couple résistant qui en résulte est admise par les moteurs dont la vitesse de rotation n'est pas modifiée par ce surcroît de charge.

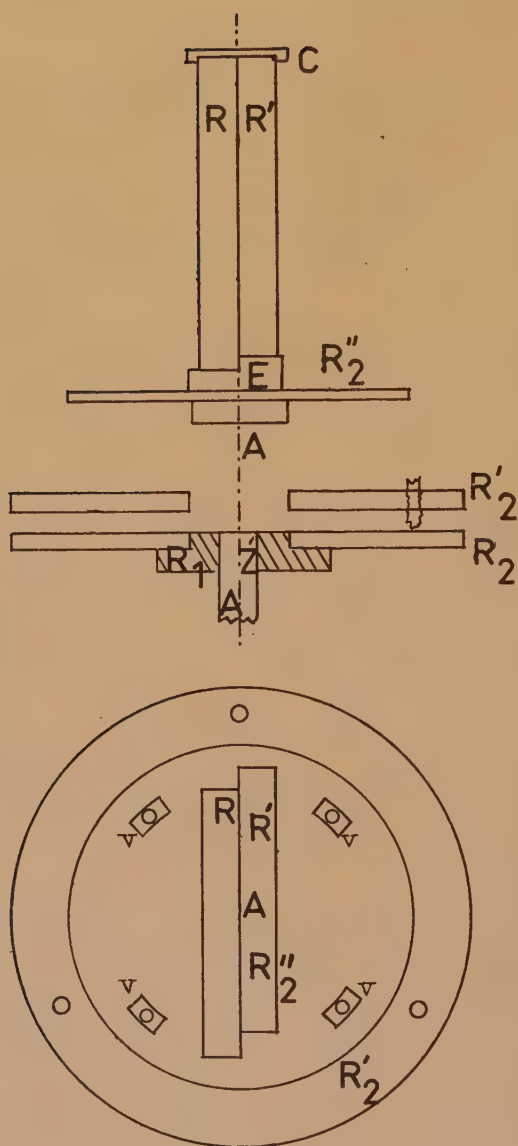


FIG. 11

Montage des réseaux sur leurs plates-formes

II. — ENTRAÎNEMENT CONTINU DES LONGUEURS D'ONDE (fig. 12).

L'axe intermédiaire (2) porte un *limiteur de couple à friction* L , et une roue dentée R_2 . La roue dentée R_3 engraine sur le limiteur L , rendant solidaires les deux axes (3) et (2).

R_2 engraine sur R_1 , engrenage claveté directement sur l'axe (1) de la vis hélicoïdale du S_3A .

W est un *embrayage électromagnétique* WARNER, J un joint d'Oldham.

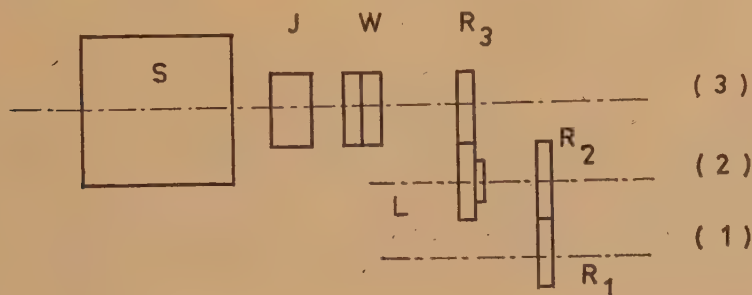


FIG. 12

Schéma du mécanisme d'entraînement des longueurs d'onde.

L'ensemble R_1 , R_2 , R_3 , est une boîte de vitesse de rapport 1.

Je dispose de plusieurs *moteurs synchrones* S , de vitesses 2, 6, 20, 30, 60 minutes pour un tour ; ces moteurs sont facilement interchangeables, le joint l'Oldham J permettant un alignement suffisant des axes.

L'embrayage W rend possible aisément le retour en arrière des longueurs d'onde, effectué manuellement. Il joue un rôle important dans l'entraînement discontinu grâce à sa rapidité de réponse (1/16^e s.).

Le limiteur de couple L , réglé à 6 kg à 1 cm protège la vis hélicoïdale (1) en cas de grippage accidentel.

J'ai vérifié que le fonctionnement des moteurs était correct malgré leurs charges (inférieures à 5 kg à 1 cm) et que leurs vitesses de rotation restaient bien celles du synchronisme : l'intérêt de cette remarque réside dans la régularité parfaite du déroulement des spectres, qui sont toujours identiques à eux-mêmes et superposables entre eux.

Il en résulte la commodité de repérage des longueurs d'onde par comparaison à un enregistrement étalon pris une fois pour toutes.

A noter également le faible encombrement de cet ensemble mécanique ($30 \times 8 \times 8 \text{ cm}^3$), la distance des axes (3) et (1) étant de 6 cm.

Ce bloc moteur a pu être posé sur la plate-forme du S₃A et remplace le bloc initial, enlevé sur ma demande de l'appareil commercial.

III. — ENTRAÎNEMENT DISCONTINU DES LONGUEURS D'ONDE ET DISQUE A CRISTAUX.

Le S₃A est un monochromateur « simple faisceau », c'est-à-dire qu'il ne permet pas la mesure, simultanée, de l'intensité I (transmise ou réfléchie) et celle de l'intensité I₀, à vide (en l'absence de cristal sur le trajet lumineux).

C'est pourquoi j'ai réalisé une substitution mécanique entre les échantillons, mobiles, et le faisceau direct, fixe, la longueur d'onde restant la même pendant cette substitution.

Une fois le I et I₀ enregistrés sur le papier du récepteur, la longueur d'onde change automatiquement, l'entraînement est discontinu et commandé par la fin de chaque cycle de mesure.

a) Le disque à cristaux (fig. 13).

L'axe de rotation OO' du disque est défini par les deux roulements à billes R₁ et R₂, encastrés dans le manchon support M en acier. Le moteur frein K (double moteur asynchrone SAPMI) entraîne le disque par les engrenages E₁ et E₂. M' est un manchon d'équilibrage, tel que le centre de gravité soit au voisinage du manchon support M.

Le disque à cristaux proprement dit est constitué par deux disques D₁ et D₂, parallèles entre eux (tenons T) et porte quatre cylindres creux C.

Ceux-ci ont été rectifiés sur leur surface extérieure et coulissent, à frottement doux, dans des logements circulaires creusés dans D₁ et D₂ : leurs axes, tels xx', sont mécaniquement parallèles entre eux et à OO'.

Les platines porte-cristaux Pt sont orientables par vis et ressort et solidaires des cylindres creux, dont les rayons intérieurs sont suffisamment grands pour laisser passer la lumière dans les expériences par transmission. Ce montage mécanique autorise deux réglages importants, l'un en profondeur, l'autre en orientation autour des

xx', nécessaires pour réaliser aussi parfaitement que possible la substitution des échantillons entre eux.

Le moteur frein K entraîne le disque à raison de $1/4$ de tour en 3 s. et stoppe, immédiatement après fermeture de son circuit d'alimentation par des cames C (fig. 14) venant basculer un minirupteur.

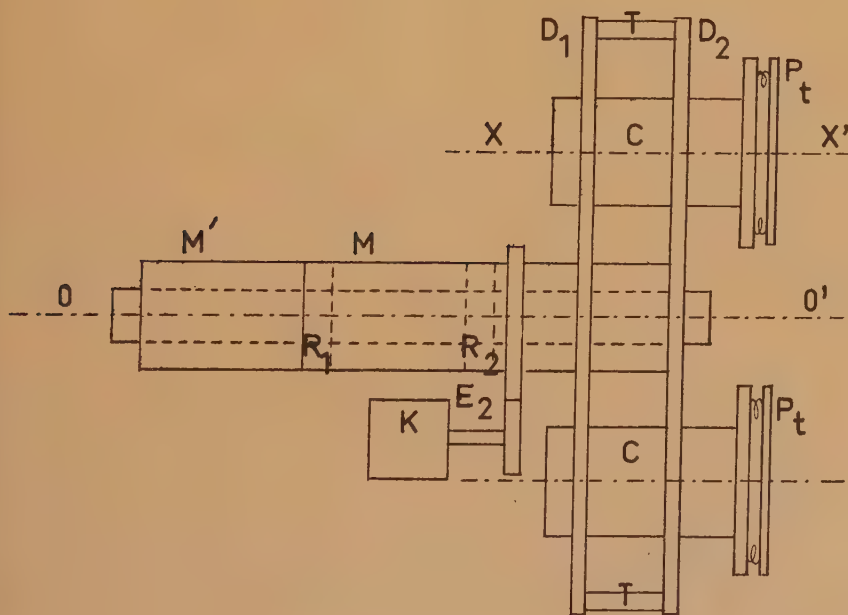


FIG. 13

Le disque à cristaux

Ces cames, solidaires du disque, sont réglables : une fois les cristaux en place sur le disque, on fait donc arrêter le disque exactement sur les positions d'éclairement des cristaux. On peut ainsi sauter une ou deux positions d'arrêt, à volonté, et étudier 2, 3 cristaux (et enregistrer sur la quatrième position le « zéro » correspondant à l'obturation du faisceau).

La position d'arrêt, grâce au frein placé sur le rotor du moteur K, n'oscille pas de plus de $1/2$ mm de part et d'autre de sa moyenne : ce battement est inférieur aux dimensions transversales des cristaux. D'autre part, il ne tend pas à dériver et à prendre des valeurs supérieures, puisque l'arrêt est commandé par le disque lui-même. La stabilité reste identique au bout de plusieurs heures de fonctionnement.

b) Echappement des longueurs d'onde.

J'ai fixé, sur le tambour des longueurs d'onde du S3A, une roue dentée R de 100 dents, bien équidistantes entre elles, dans le but de définir exactement le mouvement discontinu des longueurs d'onde suivant le principe classique de l'échappement à ancre (fig. 15) : lorsque le taquet T s'escamote, la roue, soumise à un couple moteur, tourne d'un nombre de dents variable suivant le temps pendant lequel le taquet reste escamoté.

L'intervalle entre deux dents ($1/100^{\text{e}}$ de tour du tambour des longueurs d'onde) correspond au plus petit intervalle repérable, soit environ $0,5 \text{ cm}^{-1}$ avec le prisme de sel gemme par exemple, à 1000 cm^{-1} . On voit que le spectre peut être haché en dv bien inférieurs à la résolution pratique obtenue.

Une minuterie M3 est en série avec l'électroaimant E. C'est elle qui fixe le temps pendant lequel le taquet reste attiré, libérant la roue. Le moteur, utilisé en fonctionnement discontinu, tourne à raison de 1 tour en 120 secondes, soit 1,2 s. par dent. On peut aisément faire « passer » à volonté de 1 à 4 dents à chaque tour du disque à cristaux.

La roue dentée et le taquet T sont métalliques et insérés (fig. 14) dans le circuit d'alimentation de l'embrayage W de telle sorte que, lorsqu'une dent vient au contact de T, ce taquet court-circuite W : le couple transmis s'annule, il y a arrêt des longueurs d'onde, en butée.

Ce montage élimine les « jeux » puisque, dans le cas d'un mauvais contact de la dent avec T, le système embraye automatiquement jusqu'à annuler l'écart. Le positionnement en longueur d'onde est de ce fait parfaitement fidèle.

c) Système de commande périodique (fig. 14).

Il est constitué par deux minuteries M1 et M2, à réarmement automatique et qui fonctionnent successivement :

— au démarrage, l'interrupteur I, commandé par M1, se ferme tandis que J, commandé par M2, reste ouvert : le moteur K est alimenté, C étant fermé. Il le serait pendant tout le temps T1 que fonc-

tionne la minuterie M_1 si la came C ne venait couper le circuit au bout du temps t_1 inférieur à T_1 : la minuterie M_1 continue de tourner, le disque étant arrêté sur sa position de mesure. Au bout du temps $T_1 - t_1$, M_1 ouvre I , se réarme, et déclenche M_2 qui ferme J ; le moteur est à nouveau alimenté et le disque, en tournant, ferme C .

Au bout du temps T_2 , M_2 ouvre J et, M_1 fermant I , entraîne quasi-instantanément le moteur K : la durée du mouvement, entre chaque mesure, est donc de $t_1 + T_2$.

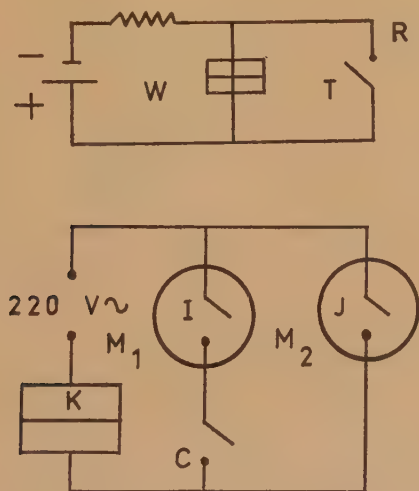


FIG. 14

En haut : Montage électrique de l'embrayage électromagnétique W .

En bas : Dispositif de commande périodique

Celui de la mesure est de $T_1 - t_1$; il est commode de choisir T_2 court, de l'ordre de 2 s., tandis que T_1 est de l'ordre de 12 à 13 s. ; on arrive ainsi à réaliser des temps de mesure de 8 à 10 s., nécessaires pour tenir compte de la réponse lente des appareils pneumatiques, tels que le GOLAY par exemple.

Quant à la minuterie M_3 (fig. 15) qui commande l'échappement à ancre, elle est totalement indépendante des deux autres : son déclenchement est assuré par le disque lui-même, à la fin de chaque tour de celui-ci, par came et minirupteur.

J'ai essayé d'utiliser la minuterie M_3 en montage « pas à pas », c'est-à-dire placée directement en série dans le circuit de l'embrayage W .

La minuterie fonctionnant toujours le même temps, je pouvais escompter que le tambour des longueurs d'onde tournerait toujours du même angle : le résultat n'est pas mauvais, mais il n'est pas fidèle

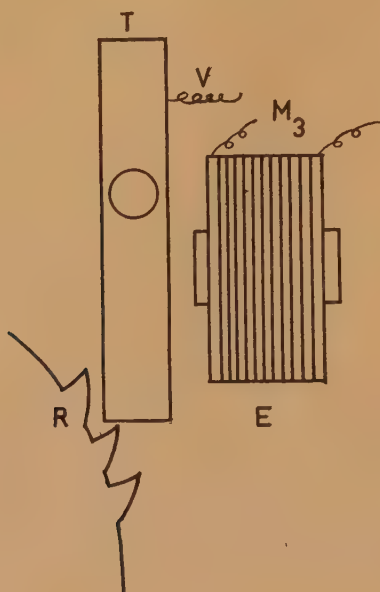


FIG. 15
Echappement des longueurs d'onde

pour un nombre élevé de cycles, les effets de dérives accidentelles s'ajoutant en fin de compte.

Aussi, j'ai préféré compliquer légèrement le montage en le complétant par l'échappement à ancre décrit ci-dessus.

CHAPITRE III

POLARISEURS A LAMES MINCES DE SÉLÉNIUM

L'emploi de rayonnement polarisé rectilignement est indispensable dans un grand nombre d'expériences infrarouges ayant pour objet l'étude des cristaux.

L'abondance de la littérature scientifique relative aux expériences infrarouges en lumière polarisée [10], [20], suffit à elle seule à souligner l'importance des appareils polarisants.

Aussi mon premier travail a-t-il été la mise au point de la fabrication en série de polariseurs infrarouges destinés aux chercheurs du laboratoire.

Parallèlement au problème pratique qui a été résolu (les expériences de MM. DELOUPY, VIERNE, [1], [18], etc..., ont utilisé les polariseurs fabriqués sous ma direction par M. ROUQUAYROL), j'ai fait une étude expérimentale et théorique du mécanisme de la polarisation par les polariseurs à lames minces de sélénium, afin de préciser les conditions d'obtention des meilleurs éléments polarisants [11], [12].

I. — TECHNIQUE DE LA FABRICATION.

A) Vaporisation sous vide.

Les lames ont été fabriquées par vaporisation sous vide du sélénium sur plaques de verre comme support. L'appareil utilisé d'ordinaire pour les aluminures réalise un vide compris entre 10^{-4} et 10^{-5} mm de mercure,

J'ai admis que l'angle solide dans lequel le sélénium qui est contenu dans le creuset est projeté vaut 2π .

L'épaisseur variable à travers la lame, est en O (fig. 16) :

$$e(O) = m/2\pi \cdot 1/d \cdot 1/D^2$$

si m est la masse de sélénium vaporisée (9,381 g), $d = 4,26 \text{ g/cm}^3$, la densité du sélénium rouge, D la distance orthogonale de projection (30 cm).

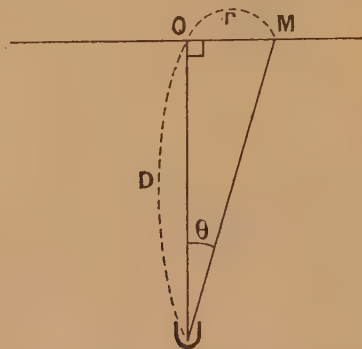


FIG. 16

L'épaisseur moyenne calculée ainsi est de $3,9 \mu$, en accord avec la mesure interférentielle de l'épaisseur.

Les lignes d'épaisseur constante (fig. 17) sont des cercles centrés sur O ; la lame est approximativement prismatique, avec une

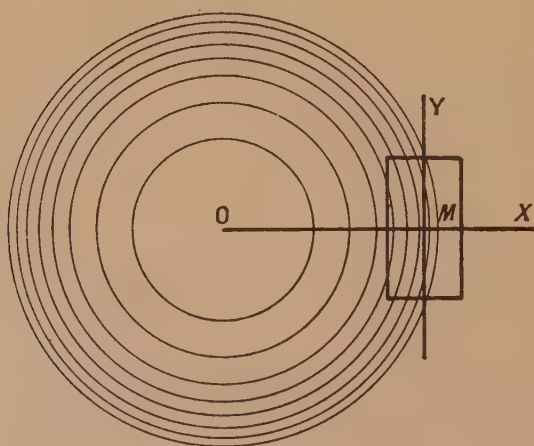


FIG. 17

direction MX de variation d'épaisseur maximum et une direction MY perpendiculaire à la précédente de variation d'épaisseur minimum.

Ces lignes d'épaisseur constante se voient aisément par observation des franges du coin d'air en réflexion et lumière jaune du sodium.

Ce sont ces lames plus ou moins prismatiques que j'ai utilisées dans les expériences qui suivent.

Cependant, pour la fabrication en série des polariseurs, d'autres lames nettement moins prismatiques, ont été obtenues en projetant le sélénium, non sur un plan de verre, mais sur un support en plexi-glas souple, courbé, le centre de courbure coïncidant avec le haut du creuset : les « effets de prisme » sont alors pratiquement inexistant, le contrôle de l'épaisseur meilleur.

B) Décollage et montage des lames.

Les lames sont décollées, à l'eau, de leur support (fig. 18).

La montée lente en AB est assurée par le syphon capillaire S ; les molécules d'eau pénètrent sous la lame de sélénium hydrophobe qui vient se placer dans la couche capillaire où on la recueille en fin d'opération flottant à la surface.

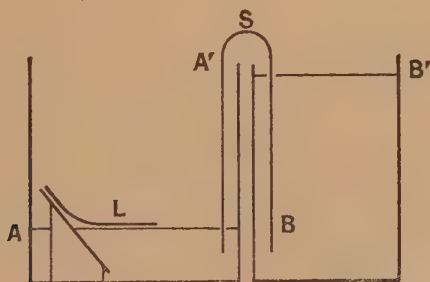


FIG 18

Décollage à l'eau des lames de sélénium de leur support en verre.

Cette méthode convient pour des lames d'épaisseur inférieure à 10 μ .

Il faut éviter de nettoyer les plaques photo à l'acide ou aux alcalis ; un simple lavage au savon et rinçage à l'eau distillée est suffisant. Le poli de la lame est celui de la plaque qu'il faut choisir sans rayures. La lame est mise en place sur son cadre C par siphonnage

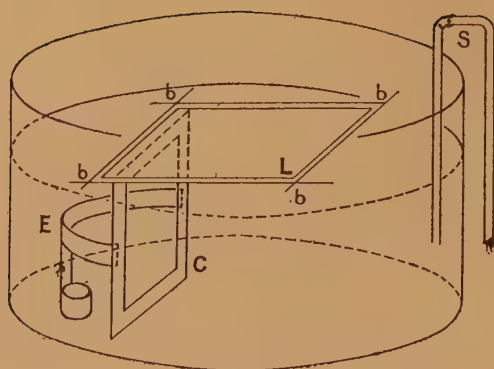


FIG. 19
Mise en place des lames de sélénium sur leurs cadres.

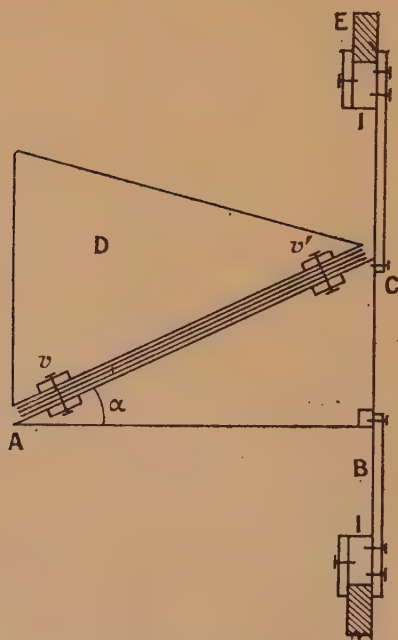


FIG. 20
Polariseur à 6 lames

inverse (fig. 19). Elle est amenée en position à l'aide des bandes (bb) en papier. Le cadre est vertical, tenu par l'étrier E. L'eau, en se retirant lentement, laisse la lame sur son cadre ; celle-ci y adhère par simple adsorption.

Les dimensions d'un cadre (en cuivre rouge de 0,4 mm d'épaisseur) sont celles d'un rectangle de $73 \times 40 \text{ mm}^2$ de dimensions extérieures, et de $60 \times 27 \text{ mm}^2$ intérieures.

Le champ transversal théorique est de $60 \cdot \cos 68^\circ = 22,4 \text{ mm}$ dans sa plus petite dimension.

Les lames sont empilées successivement (fig. 20) les unes sur les autres sur les hypoténuses AC de deux équerres rectangulaires en B, formant deux joues parallèles, de 22° en A, fixées en B et C, à un collier I qui peut tourner à l'intérieur de la rondelle fixe E (rotation possible du polariseur).

Un cadre en papier est intercalé entre chaque lame. D est un couvercle de protection qui se visse en v et v' sur les équerres : un léger serrage permet le maintien en place des lames. Le champ transversal pratique pour 6 lames est alors de l'ordre de 20 à 18 mm.

II. — MÉCANISME ET QUALITÉ DE LA POLARISATION.

A) Généralités.

La théorie de la polarisation par « pile de glace » a été faite par DE LA PROVOSTAYE et DESAINS [14] : le polariseur est constitué par des lames diélectriques transparentes à faces planes et parallèles entre elles, inclinées sur le faisceau incident d'un angle égal à l'angle de BREWSTER.

Une vibration rectiligne, parallèle au plan d'incidence (composante (π)) a un pouvoir réflecteur nul, une transmission $T(\pi) = 1$.

Une vibration rectiligne perpendiculaire à la précédente (composante (σ)) a un pouvoir réflecteur $R(\sigma)$ donné par les formules de FRESNEL.

La transmission de la composante σ est calculée dans chaque lame en tenant compte des réflexions multiples, mais en supposant que celles-ci ne donnent pas lieu dans chaque lame à des interférences, et que par suite :

$$T(\sigma) = [1 - R(\sigma)] / [1 + R(\sigma)]$$

la transmission $T(n)$ pour n lames successives est alors :

$$T(n) = [1 - R(\sigma)] / [1 + (2n - 1) R(\sigma)].$$

On définit le taux de polarisation :

$$P = [T(\pi) - T(\sigma)] / [T(\pi) + T(\sigma)]$$

et la transmission du polariseur $0,5 T(\pi)$, théoriquement 0,50, si le diélectrique est sans absorption.

CONN et EATON [15] montrent que cette théorie n'est pas exacte dans le cas des polariseurs à lames minces de sélénium : le taux de polarisation observé est bien supérieur à celui calculé par la formule précédente (0,998 pour 8 lames au lieu de 0,89) et expliquent cet écart par le déplacement latéral des rayons réfléchis entre les lames successives, déplacement qui a pour résultat de diminuer le nombre des réflexions multiples et donc la transmission. Ils insistent à juste titre sur la non-homogénéité des lames mais concluent à un brouillage général de la phase.

Je montre dans cette étude que cette théorie n'est pas, elle non plus, satisfaisante, car elle ne tient pas compte du fait fondamental déjà signalé par AMBROSE, ELLIOT et TEMPLE [13], à savoir que les lames ont une épaisseur de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde (3μ à 8μ) et qu'il n'est pas possible de considérer les réflexions et réfractions comme totalement incohérentes.

L'étude expérimentale a été conduite de façon à distinguer nettement les transmissions obtenues avec une, deux ou plusieurs lames successivement, ainsi que les mécanismes totalement différents de transmission de la composante σ qui, ayant un pouvoir réflecteur élevé, donne lieu à des réflexions multiples, et de transmission de la composante π qui, ayant un pouvoir réflecteur nul, ne donne pas lieu à ces réflexions multiples.

J'ai toujours opéré pour cela en lumière incidente polarisée rectilignement, soit suivant π , soit suivant σ , ce qui élimine les erreurs possibles provenant des polarisations accidentelles et suffit pour calculer les caractéristiques du polariseur (taux de polarisation et transmission).

B) Transmission de la composante σ sous l'incidence bresw- terienne (68°).

1^o) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

J'ai fait deux séries d'expériences :

— j'ai étudié les *interférences multiples dans chaque lame, à des longueurs d'onde inférieures à 2μ* ;

— j'ai étudié, au-delà de 2μ , *l'éliminatoire progressive de la composante σ entre 6μ et 20μ lorsqu'on augmente le nombre des lames.*

Les lames M et N, légèrement prismatiques (fig. 21) ont une épaisseur voisine de $2,5 \mu$. Elles donnent des interférences multiples nettes avec un diaphragme carré, normal au faisceau de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, soit $25 \times 15 \text{ mm}^2$ de lame.

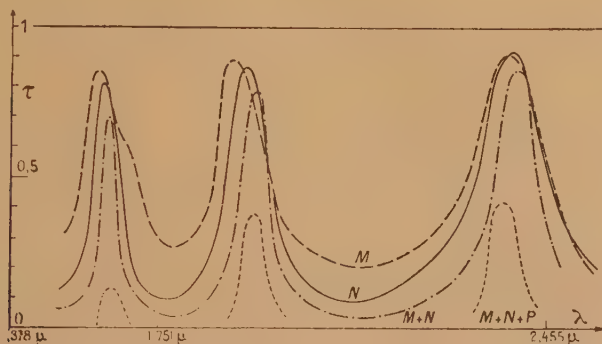


FIG. 21

Interférences multiples dans une, deux, trois lames successives ;

abscisses : longueurs d'onde en microns ;
ordonnées : valeurs des transmissions mesurées.

Les maxima ne sont pas égaux à un (effet de prisme) et augmentent avec la longueur d'onde : la non-homogénéité relative des lames diminue.

Les minima de N valent 0,10, valeur du minimum d'interférences multiples.

La lame M a des minima plus élevés (0,20 à 2μ) qui augmentent vers la bande d'absorption, ce qui indique qu'il s'agit d'un brouillage des interférences.

Les deux lames M et N, placées l'une contre l'autre (courbe $M + N$) donnent des interférences analogues à celles de M ou de N ; il faut cependant noter un affinement visible dont je donne, plus loin, une interprétation théorique.

La lame P, ajoutée aux lames M et N (courbe $M + N + P$) ne brouille pas les interférences de M et de N : on retrouve les maxima de ces deux lames, affaiblis, mais à des positions voisines des maxima précédents.

J'ai reporté, à une plus grande échelle, les maxima situés à $2,45 \mu$ (fig. 22). Les courbes M et N représentent les transmissions des lames M et N. La courbe $M + N$ est la transmission mesurée de l'ensemble des deux lames ; la courbe $(M.N)$ est le produit, à chaque

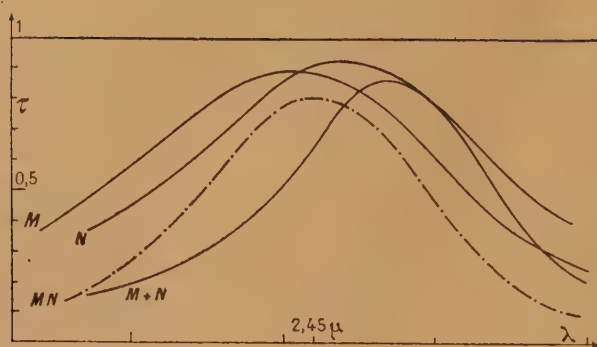


FIG. 22

Étude des maxima à 2,45 microns ;

abscisses : les longueurs d'onde ; ordonnées : les transmissions mesurées.

longueur d'onde, des transmissions de M et de N. On constate que cette courbe MN peut être amenée approximativement en coïncidence avec la courbe M + N directement observée (courbe MN' de la fig. 23) par une transmission parallèle à l'axe des λ .

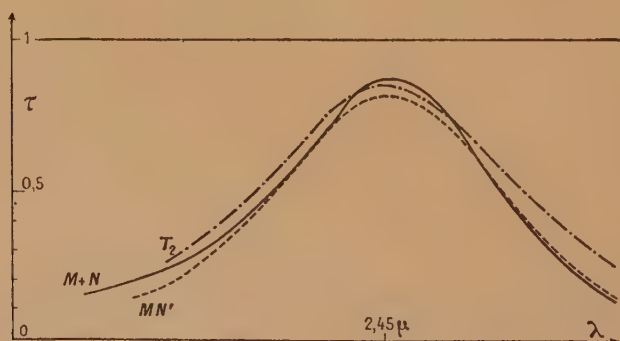


FIG. 23

Comparaison de courbes théoriques à la courbe expérimentale (M+N) ;

abscisses : longueurs d'onde ; ordonnées : les transmissions.

La transmission de deux lames est donc voisine du produit des transmissions de chacune. Le décalage en longueur d'onde entre les deux courbes (MN) et (M+N) est dû à la non-homogénéité des lames en épaisseur.

Les courbes de la fig. 24 représentent à chaque longueur d'onde la transmission de la vibration σ dans l'intervalle allant de 6μ à 20μ de 2, 3, 4, 5, 6 lames ajoutées successivement les unes aux autres. Le fait fondamental est que la transmission varie avec la longueur d'onde. Elle passe par deux minima et un maximum dont la position, ainsi que l'intensité, varie avec le nombre de lames.

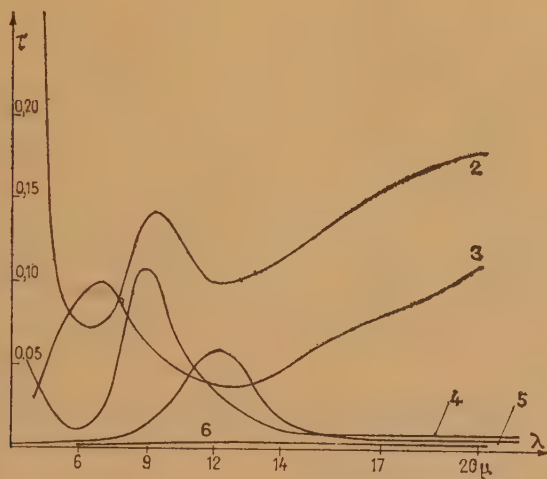


FIG. 24

Transmission de 2, 3, 4, 5, 6 lames successives ;
abscisse : les λ ; ordonnée : transmission.

Pour quatre lames, il y a, à 6μ , une véritable bande d'arrêt (transmission 0,01). Le deuxième minimum, de 0,01 également, s'étale au-delà de 14μ .

Le taux de polarisation de 14 à 20μ est de 0,98 alors que celui calculé par la formule de DE LA PROVOSTAYE n'est que de 0,80.

Avec cinq lames, la bande passante est affaiblie (max. de 0,06 au lieu de 0,11 pour quatre lames), la bande d'arrêt s'étale en deçà de 6μ vers le proche infrarouge avec des transmissions difficilement mesurables, inférieures à 0,01 (six lames) ; le taux de polarisation est alors sûrement supérieur à 0,98 pour tout l'intervalle allant de 2 à 20μ .

2^o) INTERPRÉTATION THÉORIQUE.

A cause de la non-homogénéité des lames, le mécanisme de cohérence totale est à éliminer ; il n'y a pas non plus cessation complète de cohérence comme l'affirment CONN et EATON. C'est pourquoi j'ai supposé que chaque lame est caractérisée par son coefficient de transmission des intensités.

Dans cette hypothèse, la transmission pour n lames ayant individuellement la même transmission $T(\varphi)$ est :

$$T(n) = T(\varphi) / [n - (n - 1) T(\varphi)] \quad (1)$$

Dans cette formule, je tiens compte des réflexions entre les lames successives, supposées transparentes. Quant à φ , il est égal à $(4 \pi n \cos r) / \lambda$, n indice, e épaisseur, r angle de réfraction et λ longueur d'onde.

J'ai appliqué cette formule au cas des deux lames M et N précédentes qui ont l'avantage d'avoir des épaisseurs voisines. J'ai pris pour $T(\varphi)$ les valeurs mesurées des transmissions de la lame N et j'ai construit la courbe T_2 (fig. 23) : on voit que cette dernière courbe théorique est bien au voisinage de la courbe expérimentale $(M+N)$.

On peut se demander qu'elle est alors la signification du produit des intensités qui, lui aussi, donne un ordre de grandeur correct de la transmission ? Ce produit représente tout simplement la transmission que l'on obtiendrait si les réflexions entre les lames n'existaient pas. La formule (1) s'écrit dans le cas où $T = 1 - \varepsilon$:

$$T(n) \approx (1 - n \varepsilon) \approx T^n$$

Le produit des intensités et l'expression (1) coïncident donc lorsque les lames sont au voisinage d'un maximum de transmission, les réflexions sont nulles, elles n'interviennent pas. Par contre, au voisinage d'un minimum de transmission, ces réflexions sont maxima et seule (1) est correcte.

3^o) CALCUL DE LA TRANSMISSION ET CHOIX DES LAMES.

a) Les lames sont supposées identiques, plan-parallèles et transparentes.

J'admets que chaque lame est caractérisée par sa transmission calculée par la formule d'AIRY. Le pouvoir réflecteur de la composante σ étant $1/2$ pour l'incidence de 68° , on a :

$$T_1 = 1 / (5 - 4 \cos \varphi)$$

J'indique dans le tableau ci-dessous les valeurs de φ et de la transmission correspondante de 2, 3, 4, 5, 6 lames successives, lorsque φ varie de 0 à 180°.

φ	0°	30°	45°	60°	90°	120°	135°	150°	180°
T_1	1	0,65	0,46	0,334	0,20	0,143	0,128	0,118	0,110
T_2	1	0,48	0,30	0,20	0,11	0,077	0,068	—	0,055
T_3	1	0,38	0,22	0,143	0,077	0,053	0,047	—	0,040
T_4	1	0,32	0,175	0,11	0,059	0,039	—	—	0,030
T_5	1	0,27	0,145	0,091	0,047	0,032	—	—	0,024
T_6	1	0,236	0,125	0,077	0,040	0,027	—	—	0,020
T_7	1	0,21	0,108	0,067	0,035	0,023	—	—	0,0175

La fig. 25 est la représentation graphique des fonctions $T(n)$: on voit qu'avec seulement deux lames « au minimum », la transmission n'est déjà que de 0,05 au lieu de 0,20 dans l'hypothèse d'une cessation totale de cohérence, et de 0,01 si l'on fait le produit des minima de transmission sans tenir compte des réflexions entre les lames.

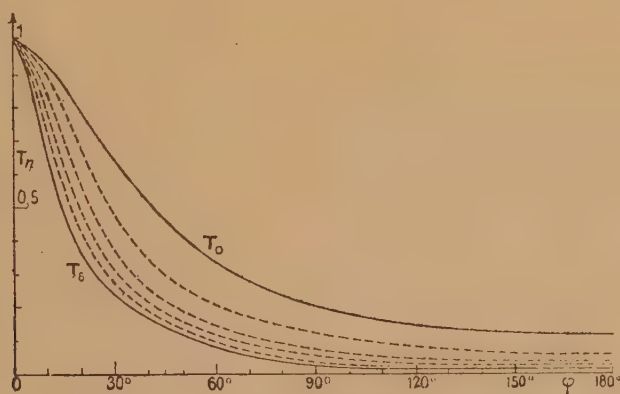


FIG. 25

Courbes théoriques de la transmission σ ;
 en abscisses : angle de phase de chaque lame ;
 en ordonnée : transmission calculée par la formule (1).

Les différentes transmissions se situent les unes au-dessous des autres, au fur et à mesure que le nombre des lames va en augmentant ; la bande d'arrêt s'approfondit, la bande passante s'affine, comme je l'ai déjà remarqué expérimentalement.

b) Les lames sont supposées plan-parallèles, d'épaisseurs différentes et transparentes.

Dans ce cas, les maxima de transmission du polariseur ne sont pas, comme je l'ai observé, égaux à un, car les maxima de certaines lames sont coupés par les bandes d'arrêt des lames qui sont à leur « minimum ». Le calcul correct peut se faire en utilisant les formules de récurrence de TUCKERMANN [16]. Si, par exemple, le polariseur est constitué par deux groupes de lames :

- les m premières ayant la même épaisseur e_1 ,
- les p dernières une épaisseur différente e_2 ,

chacun des deux groupes aura des coefficients propres de transmission $T(m)$ et $T(p)$.

La transmission du polariseur sera $T(n)$ telle que :

$$1 / T(n) = 1 / T(m) + 1 / T(p) - 1$$

Si on suppose que la phase des deux premières lames est de 180° pour la longueur d'onde considérée, le tableau ci-dessus donne $T_2 = 0,05$; si les quatre dernières lames ont une phase qui diffère de la précédente de 90° , on calcule que T_6 vaut 0,029.

C) Transmission de la composante π sous l'incidence brewstérienne de 68° .

La transmission d'une lame est représentée sur la fig. 26.

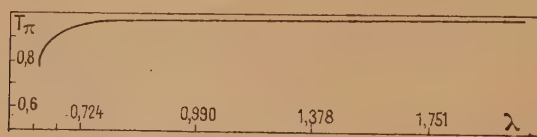


FIG. 26

Transmissions mesurées de la composante π ;
 abscisses : longueurs d'onde en microns ;
 ordonnées : les transmissions.

Elle est voisine de un et croît régulièrement depuis 0,96 à la longueur d'onde de 0,724 μ jusqu'à 0,98 au-delà de 2 μ , valeur qui reste constante jusqu'à 20 microns.

Une série de lames, montées successivement à la suite les unes des autres, ont donné les transmissions suivantes à la longueur d'onde fixe de 14 microns :

Transmission π ...	0,96	0,95	0,95	0,96	0,96	0,93
Nombre de lames ...	1	2	3	4	5	6

La transmission n'a pas, pratiquement, changé pour une lame et pour six. Cette expérience confirme donc la transparence des lames. Cependant, j'ai observé une évolution lente des lames, dont la transmission baisse au cours du temps : en deux mois, elle tombe à 0,89 pour les six lames ci-dessus.

L'examen au microscope des lames montre à ce moment la présence de nombreux cristallites ou d'amas amorphes au milieu du sélénium qui doivent correspondre à ceux étudiés en détail par KECK [17]. Ces impuretés jouent-elles un rôle dans une absorption de nature photoconductive ? C'est vraisemblable en dessous de 2 microns mais plus problématique vers les grandes longueurs d'onde.

Les dimensions de ces impuretés sont de un à quelques microns ce qui amènerait à envisager des mécanismes de diffraction, ou encore du genre diffusion de MIE [19] qui permettrait peut-être de rendre compte de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

III. — TRANSMISSION D'UNE LAME PRISMATIQUE *de très petit angle pour une radiation infrarouge monochromatique.*

Ce cas est intéressant parce qu'il correspond, en première approximation, à celui des lames de sélénium obtenues par vaporisation sous vide sans précautions spéciales [12].

Je fais l'hypothèse que chaque élément de lame dS entourant un point où l'épaisseur est e a une transmission locale donnée par la fonction d'AIRY résultant des interférences multiples dans la lame :

$$t(\varphi) = (1-R)^2 / (1 + R^2 - 2R \cos \varphi),$$

R étant le pouvoir réflecteur de la composante (σ) et φ la phase bien connue ;

$$\varphi = (4 \pi n e \cos r) / \lambda$$

Le flux total transmis par la lame et tombant sur le récepteur infra-rouge est, k étant un facteur de proportionnalité :

$$I = k \cdot \int E(\lambda) d\lambda dS \cdot t(\varphi),$$

l'intégration sur S étant étendue à la surface intérieure au diaphragme limitant le faisceau incident, celle sur λ étant étendue à l'intervalle spectral (λ_1, λ_2) . Quand celui-ci est petit (lumière monochromatique), on peut considérer la brillance $E(\lambda)$ de la source comme constante et écrire :

$$I = k \cdot E(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \int t(\varphi) dS.$$

En l'absence de lame, le flux I_0 reçu par le récepteur est :

$$I_0 = k \cdot E(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot S,$$

S étant la surface intérieure au diaphragme.

La transmission I/I_0 est donc :

$$T(\lambda) = I/S \cdot \int t(\varphi) dS$$

Je fais maintenant le calcul dans le cas où le diaphragme est un rectangle dont l'un des côtés est perpendiculaire à la ligne de plus grande pente du prisme ; e_1 et e_2 étant les épaisseurs extrêmes, on a :

$$T(\lambda) = \frac{I}{\varphi_2 - \varphi_1} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} t(\varphi) d\varphi$$

$$\begin{aligned} \text{Je pose par la suite : } \varepsilon &= (e_2 - e_1) / (e_2 + e_1) \\ e_0 &= 0,5 (e_1 + e_2) \\ \varphi_0 &= (4 \pi n e_0 \cdot \cos r) / \lambda \end{aligned}$$

Une intégrale, uniforme et continue de la fonction d'AIRY est, à un facteur multiplicatif près :

$$\begin{aligned} \Phi(\varphi) &= 2 \operatorname{Arc} \operatorname{tg} [(1+R) / (1-R) \cdot \operatorname{tg} \varphi/2] && \text{pour } 0 \leq \varphi \leq \pi \\ \Phi(\varphi) &= 2 \cdot \left\{ \pi + \operatorname{Arc} \operatorname{tg} [(1+R) / (1-R) \cdot \operatorname{tg} \varphi/2] \right\} && \text{« } \pi \leq \varphi \leq 2\pi \\ \Phi(\varphi) &= 2 K \pi + \Phi(\varphi') && \text{avec } \varphi = 2 K \pi + \varphi' \text{ et } 0 \leq \varphi' \leq 2\pi \end{aligned}$$

La transmission est donc :

$$\begin{aligned} T(\lambda) &= (1-R) / (1+R) \cdot [\Phi(\varphi_2) - \Phi(\varphi_1)] / (\varphi_2 - \varphi_1) \\ &= (1-R) / (1+R) \cdot (\text{pente de } M_1 M_2). \end{aligned}$$

M_1 et M_2 étant les points d'abscisses M_1 et M_2 (fig. 27) de la courbe $\Phi(\varphi)$. Une courbe quelconque résulte de translations égales à $2 K \pi$ de la portion $(0, 2\pi)$ parallèlement à la première bissectrice.

Les points O sont des centres de symétrie, la courbe en médaillon ($0,2\pi$) admet un axe de symétrie parallèle à la première bissectrice.

Les courbes sont aplaties sur la première bissectrice, pour les faibles valeurs de R et voisines d'une ligne brisée pour les valeurs de R voisines de un (les points S et S' venant aux sommets des carrés de côté π).

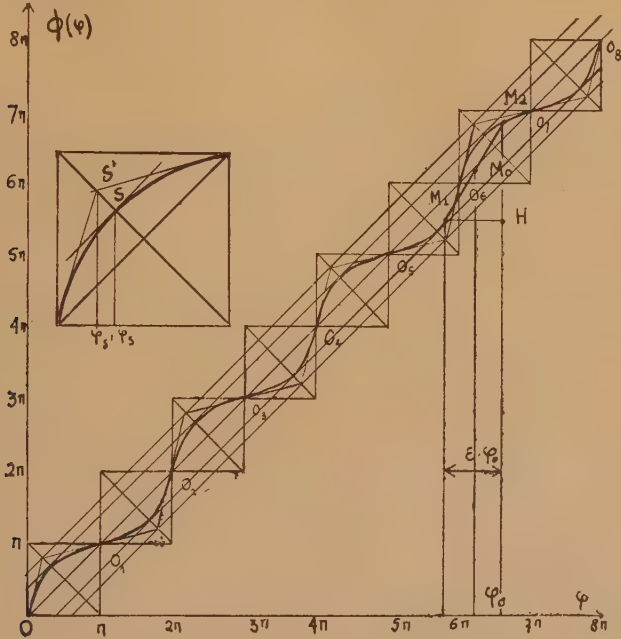


FIG. 27

Le calcul montre que les valeurs de λ qui annulent la dérivée de $T(\lambda)$ par rapport à la longueur d'onde correspondent à une « phase moyenne » très voisine de la phase au centre de la lame φ_0 et très voisine de $(2K + 1)\pi$ pour les minima et de $2K\pi$ pour les maxima (du moins lorsque $\varphi_2 - \varphi_1$ est $< 2\pi$).

La valeur des extrêma est donc dans ce cas :

$$M = (1-R) / (1+R) \cdot \Phi(\varepsilon K \pi) / \varepsilon K \pi$$

$$m = (1-R) / (1+R) \cdot \Phi[\pi + \varepsilon \pi / 2 \cdot (2K + 1)] / [\varepsilon \pi / 2 \cdot (2K + 1)]$$

Ces maxima M et ces minima m deviennent égaux entre eux et à $(1-R) / (1+R)$ quand $\varphi_2 - \varphi_1$ atteint la valeur 2π : il y a disparition

des interférences comme je l'ai expérimentalement observé en ouvrant progressivement le diaphragme. Mais il n'y a pas pour autant cessation de cohérence, les interférences réapparaissant pour :

$$\varphi_2 - \varphi_1 > 2 \pi.$$

Les extréma sont encore pour des M_1 et M_2 sensiblement symétriques par rapport à un des points O. centres de symétrie de $\Phi(\varphi)$ mais la phase moyenne est maintenant voisine de $(2K + 1) \pi$ au maximum et de $2 K \pi$ au minimum, comme l'expérience le confirme.

TABLEAU DE MESURES

Lg d'onde en μ	1,624	1,567	1,515	1,468	1,420	1,378	1,337
M Th	0,423	—	0,400	—	0,384	—	0,368
M obs	0,427	—	0,404	—	0,386	—	0,367
m Th	—	0,196	—	0,218	—	0,246	—
m obs	—	0,197	—	0,215	—	0,236	—
Ordres	14	14,5	15	15,5	16	16,5	17
$K \cdot \lambda$	22,736	22,721	22,725	22,754	22,720	22,737	22,729

[M Th et m th ont été calculées pour $\varepsilon=0,0520$ et $(1+R)/(1-R)=2,95$.]

Le tableau est relatif à des mesures faites sur une lame de 4,8 microns d'épaisseur environ, la lumière incidente étant polarisée rectilignement perpendiculairement au plan d'incidence, l'angle d'incidence voisin de 68° , le diaphragme normal aux rayons de 2 mm d'étendue : on voit que les valeurs expérimentales et théoriques des M et des m sont en accord, aux erreurs d'expérience près (sauf à 1,378 micron où la bande de l'eau a faussé la mesure du « I_0 »).

La valeur des $K \cdot \lambda$ est, expérimentalement, constante, avec une précision plus grande que celle à laquelle on est en droit de s'attendre : si on suppose que les variations d'indice sont petites dans l'intervalle considéré, tout se passe comme si la lame prismatique « filtrait » une largeur spectrale (0,001 μ) environ six fois plus petite que celle qui correspond aux fentes utilisées.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PREMIÈRE PARTIE

- [1] DELOUPY C. — *Thèse*, Montpellier, 1961.
 - [2] JACQUINOT P. — *Rev. d'Optique*, 1954, **33**, 1653.
 - [3] GOULDEN J.-D.-S. — *J. Sci. Instrum., G.B.*, 1952, **29**, 215.
 - [4] LORD R.-C. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 639.
 - [5] OETGEN P.-A. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1945, **35**, 743.
 - [6] STRONG J. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, **39**, 320.
 - [7] HADNI A. — *J. Physique Rad.*, 1962, **23**, 152.
 - [8] COATES V.-J. — Communication personnelle.
 - [9] FORD M.-A. et PRICE W.-C. — *J. Sci. Instrum., G.B.*, 1953, **35**, 55.
 - [10] VERGNOUX A.-M. — *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 527.
 - [11] DUVERNEY R. — *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 66A.
 - [12] DUVERNEY R. — *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 895.
 - [13] ELLIOT, AMBROSE et TEMPLE. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1948, **38**, 212.
 - [14] DE LA PROVOSTAYE et DESAINS. — *Ann. Ch. Phys., Fr.*, 1850, **30**, 158.
 - [15] CONN G.-K.-T. et EATON G.-K. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, **44**, 553.
 - [16] TUCKERMANN L.-B. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **37**, 818.
 - [17] KECK P.-H. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 1.
 - [18] VIERNE R. — *Rev. Univers. Mines*, 1959, **15**, 510.
 - [19] DE VORE et PFUND A.-H. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1947, **37**, 826.
 - [20] VERGNOUX A.-M. et DUMONT F. — *Z. Elektrochemie, Dtsch.*, 1960, **69**, 753.
 - [21] CADÈNE J. et DELOUPY C. — *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 506.
-

DEUXIÈME PARTIE

THÉORIES CLASSIQUES DE LA DISPERSION OPTIQUE

CHAPITRE I : Théories de Drude et de Lorentz.

CHAPITRE II : Théorie d'Ewald.

CHAPITRE III : Applications de la théorie d'Ewald à certains cristaux cubiques réels dans le visible.

CHAPITRE I

THÉORIES DE DRUDE ET DE LORENTZ

I) INTRODUCTION.

Qu'il me soit permis de rappeler brièvement, afin de préciser les notations, les équations aux dérivées partielles qui relient les vecteurs **E** et **H** de la théorie de MAXWELL, dans le vide lorsque les unités sont celles du système de GAUSS (1) :

$$\text{rot } \mathbf{E} = -1/c \, \partial \mathbf{H} / \partial t ; \quad \text{rot } \mathbf{H} = +1/c \, \partial \mathbf{E} / \partial t ; \quad \text{div } \mathbf{E} = 0 ; \quad \text{div } \mathbf{H} = 0.$$

Je considère, par la suite les solutions en ondes planes de la forme usuelle :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp j [\omega t - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}] ; \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp j [\omega t - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}]$$

avec :

$$\begin{aligned} \omega &= 2 \pi / T \\ \lambda &= c \cdot T \\ \mathbf{K}_0 &= 2 \pi / \lambda_0 = \omega / c \\ \omega &= 2 \pi \cdot \nu \\ \nu &= 1 / T \end{aligned}$$

(1) Note : Les lettres en caractères gras désignent par la suite les grandeurs vectorielles représentées d'ordinaire par des lettres fléchées :

$$\mathbf{E} \equiv \vec{E}, \text{ etc...}$$

Pour des solutions de cette forme, on sait que :

$$\partial/\partial t = j \cdot \omega \quad \text{et que} \quad \text{rot } \mathbf{E} = jK_0 \mathbf{E} \wedge \mathbf{s}$$

de sorte que l'onde plane correspond à $\mathbf{E}_0 = \mathbf{H}_0 \wedge \mathbf{s}$, le trièdre $\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0, \mathbf{s}$ étant direct.

CES ÉQUATIONS RESTENT VRAIES A L'INTÉRIEUR D'UN CRISTAL CUBIQUE A CONDITION d'introduire le vecteur induction $\mathbf{D}$:

$\text{rot } \mathbf{E} = -1/c \partial \mathbf{H} / \partial t$; $\text{rot } \mathbf{H} = +1/c \partial \mathbf{D} / \partial t$; $\text{div } \mathbf{D} = 0$; $\text{div } \mathbf{H} = 0$.
les vecteurs $\mathbf{D}$ et $\mathbf{E}$ étant colinéaires : $\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$

Je me limiterai, dans tout ce travail au cas des cristaux cubiques.

Il existe, encore, des solutions en ondes planes de même forme que ci-dessus, en remplaçant K_0 par K .

$$K = n^* \cdot K_0 \quad \text{avec} \quad \varepsilon = (n^*)^2.$$

n^* est un indice complexe : $n^* = n - j \cdot k$

On a alors :

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \exp j [\omega t - (n - jk) \cdot K_0 \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}]$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \exp [-k \cdot K_0 \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}] \cdot \exp j [\omega t - n \cdot K_0 \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}]$$

c'est-à-dire une diminution exponentielle de l'amplitude et une vitesse de phase c/n : n est l'indice de réfraction, k est l'indice d'extinction, réels tous les deux.

L'expérience montre que ces « constantes » optiques varient avec la fréquence ν : c'est le phénomène de dispersion optique.

La théorie de MAXWELL ne peut pas en rendre compte. Il faut pour cela faire des hypothèses supplémentaires sur le mécanisme de la propagation des ondes électromagnétiques à l'intérieur du cristal : c'est l'objet des théories de la dispersion optique.

II) THÉORIE DE DRUDE.

DRUDE considère que le vecteur induction optique de MAXWELL est identique au vecteur induction électrique qui serait créé dans le cristal par un champ uniforme $\mathbf{E}$: il pose donc que le passage de l'onde optique crée une polarisation électrique, par unité de volume, définie par le vecteur $\mathbf{P}$, et que l'on a comme dans le cas électrique :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \cdot \mathbf{P}$$

soit, en tenant compte de la relation entre $\mathbf{D}$ et $\mathbf{E}$:

$$(n^*)^2 = 1 + 4\pi \cdot P/E.$$

Le quotient P/E est homogène à une « polarisabilité » c'est-à-dire, à un moment électrique par unité de volume et par unité de champ électrique.

Je désignerai, par la suite par la notation $\bar{\alpha}$ cette polarisabilité moyenne de l'unité de volume.

L'équation de dispersion de type DRUDE est donc :

$$(n^*)^2 = 1 + 4 \pi \bar{\alpha}.$$

Les variations de n^* en fonction de la fréquence, s'interprètent comme étant dues à celles de la polarisabilité moyenne.

Je rappelle que, la mécanique classique, comme la mécanique quantique conduisent à la forme suivante, bien connue (voir par ex. SEITZ [7]) :

$$\bar{\alpha} = \sum_l \sum_m N(l) \cdot f(l, m) \times [\omega(l, m)^2 - \omega^2 + j \cdot \omega \cdot \gamma(l, m)]^{-1}$$

expression dans laquelle les lettres l, m désignent des entiers par rapport auxquels on effectue les sommations,

$N(l)$ est le nombre des oscillateurs l par unité de volume,

$f(l, m)$, $\omega(l, m)$, $\gamma(l, m)$ sont respectivement, la force, la fréquence propre, l'amortissement des oscillateurs.

III) THÉORIE DE LORENTZ.

LORENTZ remarque que le champ qui polarise l'unité de volume n'est pas E comme le suppose DRUDE, mais E' :

$$E' = E + 4 \pi / 3 \cdot (P)$$

dans le cas du cristal cubique, isotrope.

Il faut donc écrire :

$$(n^*)^2 = 1 + 4 \pi \cdot P / [E' - 4 \pi / 3 \cdot P]$$

P/E' est bien, à nouveau la polarisabilité par unité de volume, mais l'équation de dispersion est différente de celle de DRUDE puisqu'elle s'écrit, en regroupant les termes :

$$[(n^*)^2 - 1] / [(n^*)^2 + 2] = 4 \pi / 3 \cdot (\bar{\alpha})$$

qui est l'équation classique de CLAUSIUS-MOSSOTTI-LORENZ-LORENTZ.

Des formules de ce type ont été employées dans de nombreux cas, [8], [9], [10], [11], [13].

Cependant la validité du champ de LORENTZ est toujours controversée [17], [15], [16].

De plus, la notion même de « polarisabilité par unité de volume » n'a de sens que pour des volumes grands par rapport au volume de la maille cristalline et il est probable que *la proportionnalité du moment électrique au volume n'est plus valable* en dessous d'un certain volume critique à partir duquel les raisonnements de LORENTZ ou de DRUDE seraient en défaut.

C'est qu'il faut tenir compte alors de la structure discontinue et périodique du cristal, comme le fait très explicitement la théorie de la dispersion optique développée par P. P. EWALD.

CHAPITRE II

THÉORIE D'EWALD

I) INTRODUCTION

C'est dans la thèse [3] « **Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern**, GÖTTINGEN, 1912 » que P. P. EWALD explique le plus clairement son point de vue, différent de celui de ses prédécesseurs DRUDE et LORENTZ :

— abandon des grandeurs « volumiques » telles que : moment électrique par unité de volume, champ électrique moyen, etc..., au profit de notions plus précises telles que : moment électrique résultant du déplacement d'un électron par rapport à sa position d'équilibre située en un nœud du cristal, champ électrique agissant sur cet électron, etc... ;

— introduction dans la théorie de la triple périodicité cristalline et des relations de phase existant, en toute rigueur, entre les dipôles du réseau ;

— explication de la biréfringence optique par l'anisotropie microscopique, calcul de cette biréfringence à partir de la structure établie par l'étude du cristal aux rayons X, etc...

Je n'ai pas l'intention de résumer intégralement un tel travail : aussi, *je vais laisser de côté les développements concernant l'anisotropie pour me limiter aux seuls cristaux cubiques* et essayer dans ce cas plus simple de faire saisir les quelques idées de la théorie que j'utilise par la suite.

II) LE MODÈLE THÉORIQUE D'EWALD.

a) Modèle statique.

EWALD se donne un cristal *fictif* constitué par la répétition de la même charge électrique q aux nœuds d'un réseau, que je suppose cubique (figure ci-dessous).



Soient Ou , Ov , Ow trois axes de coordonnées trirectangulaires : il y a, à l'origine O une charge q ; le long de l'axe Ov il y a d'autres charges q identiques à la première, équidistantes de a , longueur de la maille du réseau (soit de 1 à 10 Å). Il en est de même le long de Ov et de Ow : les coordonnées d'une charge q quelconque sont donc des multiples entiers de a courant de moins l'infini à plus l'infini, en passant par la valeur zéro (cas du cristal illimité autour de son nœud origine O).

En bref le rayon vecteur de la charge l, m, n est donc :

$$\mathbf{r}(l, m, n) = la\mathbf{u} + ma\mathbf{v} + na\mathbf{w}.$$

La charge q est prise ponctuelle, sans étendue autour de son nœud. On suppose qu'il y a le vide entre deux charges quelconques.

Ce modèle, bien qu'excessif par rapport aux cristaux réels a l'intérêt d'être clair et de tenir compte des deux aspects fondamentaux de l'état cristallin : son hétérogénéité et sa triple périodicité à l'échelle microscopique.

b) Modèle dynamique.

Si la charge q située en $\mathbf{r}(l, m, n)$ se déplace de $\mathbf{u}(l, m, n)$ par rapport au nœud, elle crée un moment électrique.

$$\mathbf{m}(l, m, n) = q \cdot \mathbf{u}(l, m, n).$$

EWALD considère *a priori*, un état dynamique correspondant à la propagation d'ondes planes dans le cristal.

Cet état dynamique est donc tel que :

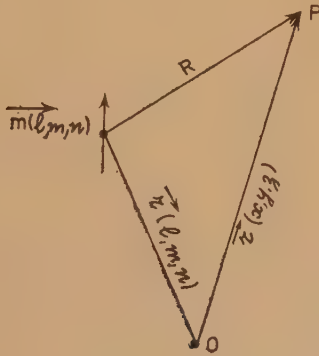
$$\begin{aligned} \mathbf{u}(l, m, n) &= \mathbf{u}_0 \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}(l, m, n)] \\ \mathbf{m}(l, m, n) &= \mathbf{m}_0 \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}(l, m, n)] \end{aligned}$$

EWALD admet que chacun des dipôles $\mathbf{m}(l, m, n)$ rayonne comme un dipôle de HERTZ placé dans le vide, c'est-à-dire qu'il crée en tout point P (figure ci-dessous) des champs électriques $\mathbf{E}(l, m, n)$ et magnétiques $\mathbf{H}(l, m, n)$ calculables par les expressions classiques du potentiel vecteur retardé :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(l, m, n) &= \text{rot rot } \mathbf{z}(l, m, n) \\ \mathbf{H}(l, m, n) &= 1/c \text{ rot } \mathbf{z}'(l, m, n) \end{aligned}$$

($\mathbf{z}'$ désigne la dérivée partielle de $\mathbf{z}$ par rapport au temps)

avec : $\mathbf{z}(l, m, n) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}[l, m, n, \text{au temps } t - R/c]/R$



Pour obtenir l'état électromagnétique existant au point P il faut ajouter géométriquement les vecteurs champs émis par chaque dipôle situé en un nœud du cristal :

$$\mathbf{E}(P) = \sum_l \sum_m \sum_n \mathbf{E}(l, m, n) ; \quad \mathbf{H}(P) = \sum_l \sum_m \sum_n \mathbf{H}(l, m, n).$$

Le champ au point P résulte donc, de ce point de vue, d'un simple mécanisme interférentiel. Ce mécanisme n'est pas différent de celui invoqué habituellement dans les problèmes de diffusion de la lumière : la cohérence est supposée ici totale et on tient compte des relations de phase qui existent entre les ondelettes rayonnées.

Les opérations de dérivation par rapport aux coordonnées d'espace ou de temps étant linéaires, on peut intervertir les signes de sommation et ceux de dérivation :

$$\mathbf{E}(P) = \text{rot rot } \mathbf{Z}(P) ; \quad \mathbf{H} = 1/c \text{ rot } \mathbf{Z}'$$

avec :

$$\mathbf{Z}(P) = \sum_l \sum_m \sum_n \mathbf{z}(l, m, n)$$

Le calcul théorique d'EWALD consiste dans l'évaluation exacte de cette série triple compliquée qui ne converge d'ailleurs qu'en des points P situés entre les nœuds du réseau : je réserve pour le § IV les considérations fort délicates qui se posent lorsque le point P tend vers un site confondu avec un nœud du réseau.

III) POTENTIEL TOTAL EN DEHORS DES NŒUDS.

a) Expression rigoureuse.

En tout point P non situé en un point du réseau ($\mathbf{r} \neq \mathbf{r}(l, m, n)$), on a, d'après P. P. EWALD :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{Z} \cdot \exp j \cdot (\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r})$$

avec :

$$\mathbf{Z} = 4 \pi / a^3 \cdot \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\exp [j \cdot \mathbf{K}(l, m, n) \cdot \mathbf{r}]}{[\mathbf{K}(l, m, n) + \mathbf{K} \cdot \mathbf{s}]^2 - K_0^2}$$

$\mathbf{K}(l, m, n)$ étant le vecteur du réseau réciproque défini par :

$$\mathbf{K}(l, m, n) = 2 \pi / a \cdot (lu + mv + nw).$$

Cette représentation du potentiel total en série triplement infinie d'ondes planes est très remarquable car c'est une expression rigoureuse valable pour toute longueur d'onde. Elle contient les phénomènes du visible et des rayons X. Au-delà du visible, elle se laisse prolonger pour le champ électrostatique d'un ensemble de dipôles statiques [21].

Elle se simplifie dans le cas où la longueur d'onde de l'onde microscopique est grande vis-à-vis de la longueur a de la maille cristalline : c'est celui des « ondes longues » infrarouges.

b) Approximation dans le cas des ondes longues.

L'approximation conduit à ne garder de $\mathbf{Z}$ que son premier terme $l=0, m=0, n=0$, soit :

$$\bar{\mathbf{Z}} = \mathbf{m}_0 \cdot (4 \pi / a^3) \times [\mathbf{K}^2 - K_0^2]^{-1} \cdot \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}]$$

Les vecteurs $\bar{\mathbf{E}}$ et $\bar{\mathbf{H}}$ moyens qui lui correspondent sont :

$$\bar{\mathbf{E}} = \text{rot rot } \bar{\mathbf{Z}} = (4 \pi / a^3) \cdot \mathbf{K}^2 \cdot [\mathbf{K}^2 - K_0^2]^{-1} \cdot \mathbf{m}_0(\sigma) \cdot \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}]$$

$$\bar{\mathbf{H}} = 1/c \cdot \text{rot } \bar{\mathbf{Z}}'$$

$$= (4 \pi / a^3) \times n^* K_0^2 \times [\mathbf{K}^2 - K_0^2]^{-1} \cdot (\mathbf{s} \wedge \mathbf{m}_0) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}]$$

$\mathbf{m}_0(\sigma)$ étant la composante de $\mathbf{m}_0$ perpendiculaire à $\mathbf{s}$.

Il est facile de montrer que le vecteur électrique moyen $\bar{\mathbf{E}}$ est identique au vecteur induction électrique de la théorie de MAXWELL :

il suffit, pour cela de trouver le champ électrique $\mathbf{E}$ de MAXWELL fourni par le calcul d'EWALD et de montrer que l'on a bien :

$$\bar{\mathbf{E}} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$$

Or, le milieu n'étant pas magnétique, $\mathbf{H}$ de MAXWELL est identique au champ magnétique moyen $\bar{\mathbf{H}}$ d'EWALD, donc :

$\mathbf{E} = 1/n^* \cdot (\bar{\mathbf{H}} \wedge \mathbf{s})$ et, en remplaçant $\bar{\mathbf{H}}$ par sa valeur ci-dessus :

$$\mathbf{E} = (4 \pi/a^3) \cdot K_0^2 \times [K^2 - K_0^2]^{-1} \cdot (\mathbf{s} \wedge \mathbf{m}_0) \wedge \mathbf{s} \cdot \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \mathbf{r}].$$

En tenant compte de l'identité vectorielle :

$$(\mathbf{s} \wedge \mathbf{m}_0) \wedge \mathbf{s} = \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{s}^2 - \mathbf{s} \cdot (\mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{s}) = \mathbf{m}_0 (\sigma),$$

on a : $\mathbf{E} = (4 \pi/a^3) \times K_0^2 \times [K^2 - K_0^2]^{-1} \cdot \mathbf{m}_0 (\sigma) \cdot \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \mathbf{r}]$

soit, comme annoncé : $\bar{\mathbf{E}} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$.

L'approximation ainsi développée est satisfaisante puisqu'elle fournit une justification de la théorie de MAXWELL dans le cristal cubique, en précisant les relations entre les vecteurs phénoménologiques $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ et les grandeurs microscopiques ω , Ks et $\mathbf{m}_0$.

IV) LE PROBLÈME DU CHAMP EFFECTIF ET L'ÉQUATION DE DISPERSION.

J'ai insisté sur le fait que, dans le calcul du potentiel total, EWALD suppose essentiellement que le point P, en lequel il effectue les sommations est différend d'un nœud du réseau.

Dans le cas contraire que j'examine maintenant, apparaissent des difficultés mathématiques délicates dont il est utile de donner au moins une idée :

Si P tend vers un site occupé par une charge du réseau, la contribution de celle-ci au potentiel total devient infinie de la même façon que la fraction $1/R$ quand R tend vers zéro.

En retranchant du potentiel total celui créé par la charge responsable de la difficulté, on obtient bien une série convergente mais dont la rapidité de convergence dépend de l'habileté du mathématicien dans le problème.

P. P. EWALD, par l'introduction des fonctions thêta a permis le calcul numérique de telles séries triples étendues au réseau réciproque du cristal. Sa méthode est d'un emploi fréquent en physique mathématique.

Le résultat de son calcul est le suivant :

Dans le cas des ondes longues, le champ effectif en un nœud est :

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}'_0 \cdot \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \mathbf{r}]$$

avec : $\mathbf{E}'_0 = 3 A \cdot \varepsilon / (\varepsilon - 1) \cdot \mathbf{m}_0 (\sigma) - 2 A \cdot \mathbf{m}_0$

si : $A = 4 \pi / 3 a^3$.

Ce champ effectif est une onde plane qui se propage à la même vitesse que l'onde de polarisation microscopique $\mathbf{m}_0$: il est tout naturel de voir dans ce champ effectif la cause de l'onde $\mathbf{m}_0$ dont on a supposé dès le début l'existence sans la justifier. C'est maintenant que nous en avons une justification : le système $(\mathbf{E}_0, \mathbf{m}_0)$ est « self-consistant » puisqu'il se suffit à lui-même pour exister, l'onde et le champ se créant mutuellement SI ON SUPPOSE QUE :

$$\mathbf{m}_0 = \alpha \cdot \mathbf{E}'_0$$

α étant alors la polarisabilité du volume occupé par la charge q , polarisabilité de caractère local, attachée à un nœud quelconque du réseau cristallin.

J'élimine maintenant $\mathbf{E}'_0$ entre les équations précédentes :

$$(1 + 2A \alpha) \cdot \mathbf{m}_0 = 3A \alpha \cdot \varepsilon / (\varepsilon - 1) \cdot \mathbf{m}_0 (\sigma)$$

Il résulte nécessairement, de cette équation vectorielle que le moment microscopique $\mathbf{m}_0$ est transversal. La solution triviale $\mathbf{m}_0 = 0$ étant écartée, des valeurs indéterminées, quelconques de $\mathbf{m}_0 (\sigma)$ sont possibles à condition que α vérifie l'équation :

$$(1 + 2A \alpha) = 3A \cdot \alpha \cdot \varepsilon / (\varepsilon - 1)$$

qui est une équation de dispersion optique.

D'une façon générale, on arrive toujours, par la méthode d'EWALD à un système linéaire et homogène dont les inconnues sont les composantes des polarisabilités microscopiques, système qui n'admet de solution non identiquement nulle qu'à la condition que son déterminant principal le soit : l'équation séculaire obtenue est une équation de dispersion de type EWALD.

En regroupant les termes de l'équation ci-dessus, il vient :

$$\varepsilon = (1 + 2A \alpha) / (1 - A \alpha)$$

soit encore : $(n^2 - 1) / (n^2 + 2) = 4 \pi / 3 a^3 \cdot \alpha$

c'est-à-dire une équation de dispersion identique à celle de LORENTZ si on prend pour polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ la polarisabilité locale α divisée par le volume a^3 de la maille.

Je pense que cet accord entre la théorie d'EWALD et celle de LORENTZ n'est pas général et tient à la simplicité extrême du modèle étudié : je montre par la suite que, la méthode ci-dessus, appliquée à des cristaux plus complexes ayant plusieurs sortes de charges par maille conduit à des équations différentes de celle de LORENTZ.

CHAPITRE III

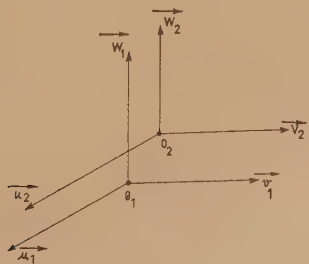
APPLICATION DE LA THÉORIE D'EWALD A CERTAINS CRISTAUX CUBIQUES RÉELS DANS LE VISIBLE

I) LE MODÈLE A DEUX RÉSEAUX DE CHARGES.

Je considère maintenant un cristal fictif constitué de deux réseaux de charges 1 et 2 :

Le réseau R_1 est cubique, d'axes $O_1u_1v_1w_1$ de maille a

Le réseau R_2 » » » $O_2u_2v_2w_2$ » » a



Je suppose les trois conditions :

- a) les axes « deux » sont parallèles aux « un ».
- b) aucune des charges 1 n'est en un site d'une charge 2 : les

deux réseaux sont distincts dans l'espace. Les charges 1 et 2 peuvent très bien, par contre être identiques entre elles.

$$c) 0 < |O_1 O_2| < a^{0,5}$$

Je me donne un état dynamique, MICROSCOPIQUE, défini par les deux ondes de polarisation :

$$\begin{aligned} \mathbf{m}(1) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}(l, m, n, 1)] \\ \mathbf{m}(2) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}(l, m, n, 2)] \end{aligned}$$

la notation $\mathbf{r}(l, m, n, i)$ indiquant le rayon vecteur allant de O_1 à la charge i du réseau i : manière abrégée d'écrire « $\mathbf{r}$ indice l, m, n, i ».

Les vecteurs $\mathbf{m}(1)$ et $\mathbf{m}(2)$ sont a priori différents, mais les deux ondes sont pilotées par le même vecteur $\mathbf{K} \cdot \mathbf{s}$.

Le premier problème que je me pose est le suivant :

Quel est l'état électrique créé par le rayonnement de ces deux ondes à l'intérieur du cristal s'étendant indéfiniment autour de O_1 et de O_2 ?

Je distingue les trois cas suivants :

Premier cas : POINT P EN POSITION GÉNÉRALE.

C'est-à-dire que l'on cherche l'état électrique en un point P qui se trouve, ni en nœud de R_1 , ni en un nœud de R_2 .

L'onde $\mathbf{m}(1)$ crée donc en P le champ optique $\mathbf{D}(1)$ calculé par EWALD, exactement comme si le réseau R_2 n'était pas là. En effet, l'action du réseau R_2 modifie certainement la valeur de $\mathbf{m}(1)$, mais une fois cette valeur fixée, le calcul d'EWALD est inchangé puisqu'il ne fait intervenir que la périodicité a et la grandeur de $\mathbf{m}(1)$.

De même, l'onde $\mathbf{m}(2)$ crée en P son champ optique $\mathbf{D}(2)$.

L'état électrique en P, qui est la somme géométrique des deux vecteurs $\mathbf{D}(1)$ et $\mathbf{D}(2)$ est donc :

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}(1) + \mathbf{D}(2)$$

$$\text{avec : } \mathbf{D}(1) = 4\pi/a^3 \cdot \epsilon / (\epsilon - 1) \cdot \mathbf{m}(1, \sigma) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{s}]$$

$$\mathbf{D}(2) = 4\pi/a^3 \cdot \epsilon / (\epsilon - 1) \cdot \mathbf{m}(2, \sigma) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{s}]$$

en désignant par $\mathbf{m}(2, \sigma)$ la composante de $\mathbf{m}(2)$ transversale au vecteur nombre d'onde $\mathbf{K} \cdot \mathbf{s}$.

Il faut faire ici une remarque : les ondes $\mathbf{D}(1)$ et $\mathbf{D}(2)$ sont apparemment déphasées dans le temps puisque O_1 et O_2 ne sont pas confondus et donc $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$.

Il n'en est rien en réalité, *dans le cas des ondes longues* : le déphasage est $2\pi |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| / \lambda$, et, d'après la condition c) le module de $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ est de l'ordre de grandeur de la maille cristalline a : à 10 microns, et quand $a = 5$ angströms, le déphasage n'est que de

0,0003 radian. Je le considérerai comme nul, et je prendrai $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$, rayon vecteur joignant l'origine en un point quelconque du plan d'onde.

L'état électrique en P est donc :

$\mathbf{D} = (4\pi/a^3) \epsilon/(\epsilon-1) \cdot [\mathbf{m}(1, \sigma) + \mathbf{m}(2, \sigma)] \exp j (\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r})$.
C'est une onde électrique plane et transversale que j'identifie au vecteur induction de la théorie de MAXWELL.

Deuxième cas : LE POINT P EST UN NOEUD DE R_1 .

Il n'est donc pas en un nœud de R_2 d'après l'hypothèse b). L'onde $\mathbf{m}(2)$ produit donc en P son champ optique $\mathbf{D}(2)$. Quant à l'onde $\mathbf{m}(1)$ elle produit en P le champ effectif $\mathbf{E}'(1)$ précédemment calculé par EWALD :

$$\mathbf{E}'(1) = \mathbf{D}(1) - 2A \mathbf{m}(1) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}].$$

Au total le point P est soumis au champ électrique $\mathbf{E}(1)$:

$$\mathbf{E}(1) = \mathbf{D}(2) + \mathbf{E}'(1) = \mathbf{D} - 2A \mathbf{m}(1) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}]$$

avec comme ci-dessus $A = 4\pi/3a^3$.

Le champ effectif $\mathbf{E}(1)$ qui agit sur les charges du réseau 1 est, lui aussi, une onde plane qui se propage à la même vitesse c/n que les ondes de polarisation microscopiques $\mathbf{m}(1)$ et $\mathbf{m}(2)$.

Troisième cas : LE POINT P EST EN UN NOEUD DE R_2 .

Il est donc en position générale par rapport au réseau R_1 d'après l'hypothèse b).

L'onde $\mathbf{m}(1)$ produit en P son champ optique $\mathbf{D}(1)$:

$$\mathbf{D}(1) = (4\pi/a^3) \cdot \epsilon/(\epsilon-1) \cdot \mathbf{m}(1, \sigma) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}].$$

Quant aux dipôles $\mathbf{m}(2)$ ils créent en P le champ effectif d'EWALD :

$$\mathbf{E}'(2) = \mathbf{D}(2) - 2A \mathbf{m}(2) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}].$$

Le champ total en P est donc :

$$\mathbf{E}(2) = \mathbf{D}(1) + \mathbf{E}'(2)$$

$$\text{soit : } \mathbf{E}(2) = \mathbf{D} - 2A \mathbf{m}(2) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}].$$

En résumé, les deux ondes MICROSCOPIQUES :

$$\begin{aligned} &\mathbf{m}(1) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}] \\ &\mathbf{m}(2) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}] \end{aligned}$$

sont accompagnées de trois ondes électriques :

le vecteur induction $\mathbf{D}$ transversal, et les deux champs effectifs $\mathbf{E}(1)$ et $\mathbf{E}(2)$.

Ce qui est typiquement différent par rapport aux théories de DRUDE ou de LORENTZ est la non-uniformité du champ effectif à travers la maille : si on ne considérait que le premier terme $\mathbf{D}$, ce champ serait bien le même, et transversal, pour les deux réseaux. Mais le calcul d'EWALD montre qu'il existe au voisinage des nœuds des discontinuités estimées être de $-2A \mathbf{m}(1)$ et $-2A \mathbf{m}(2)$.

POUR LES CRISTAUX RÉELS, A PLUSIEURS RÉSEAUX DE CHARGES, CES DIFFÉRENCES DE CHAMP LOCAL CONDUISSENT NÉCESSAIREMENT A DES ÉQUATIONS DE DISPERSION OPTIQUE NOUVELLES, QUE J'APPELLE DES ÉQUATIONS DE DISPERSION DE TYPE EWALD.

II) GÉNÉRALISATION : MODÈLE A n RÉSEAUX CUBIQUES.

Je considère maintenant un cristal fictif formé de n réseaux de charges distinctes dans l'espace, de mêmes mailles cubiques, a , leurs axes étant parallèles entre eux comme dans le cas de deux réseaux (qui est le cas particulier $n = 2$).

Un état dynamique, microscopique, de ce cristal est défini par n ondes de polarisations :

$$\mathbf{m}(i) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}]$$

i entier courant de un à n .

Le vecteur $\mathbf{K} \mathbf{s}$ est le même pour toutes ces ondes dont les polarisations sont différentes et constituent $3n$ inconnues (les $3n$ composantes suivant les trois axes de coordonnées).

Par un raisonnement analogue à celui du cas précédent, on verrait que ces n ondes sont accompagnées de $n+1$ ondes électriques.

a) LE VECTEUR INDUCTION ÉLECTRIQUE DE MAXWELL, TRANSVERSAL, défini en dehors des nœuds :

$$\mathbf{D} = \mathbf{X} \cdot \sum \mathbf{m}(i, \sigma) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}],$$

avec :

$$\mathbf{X} = 3A \varepsilon / (\varepsilon - 1).$$

b) n VECTEURS CHAMPS EFFECTIFS, TOUS DIFFÉRENTS $\mathbf{E}(i)$:

$$\mathbf{E}(i) = \mathbf{D} - 2A \mathbf{m}(i) \exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}].$$

Tous ces vecteurs se propagent avec en facteur la même exponentielle $\exp j [\omega t - \mathbf{K} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}]$.

Je n'écrirai plus ce facteur qui s'élimine, les équations étant linéaires et homogènes.

En désignant maintenant par **D** et **E** les amplitudes constantes des vecteurs **D** et **E** j'ai donc les relations fondamentales :

$$(1) \quad \boxed{\mathbf{D} = \sum_i \mathbf{m}(i, \sigma)} \quad (2) \quad \boxed{\mathbf{E}(i) = \mathbf{D} - 2A \mathbf{m}(i)}$$

En fait, les expressions (2) des champs effectifs à travers la maille cristalline *ne sont valables que dans la mesure où* les interactions entre les différents réseaux de charges peuvent être négligées, comme c'est le cas pour les mouvements des électrons responsables de la dispersion optique dans le visible.

Je me limite pour l'instant à ces longueurs d'onde, réservant pour la troisième partie l'application de tels champs effectifs au domaine infrarouge.

La charge i étant supposée isotrope, j'appelle alors $\alpha(i)$ sa polarisabilité, en présence de toutes les autres charges (c'est-à-dire, implicitement, fonction des actions proches ou éloignées de celles-ci).

Le moment électrique que prend la charge *i* est donc :

$$(3) \quad \mathbf{m}(i) = \alpha(i) \cdot \mathbf{E}(i)$$

En combinant (3) et (2), j'ai :

$$(4) \quad \mathbf{m}(i) = \alpha(i) \times [\mathbf{I} + 2A \alpha(i)]^{-1} \cdot \mathbf{D}$$

Comme **D** est transversal, tous les **m(i)** sont transversaux :

$$\mathbf{m}(i) \equiv \mathbf{m}(i, \sigma)$$

et en portant cette expression des **m(i,σ)** dans (1), j'ai :

$$\mathbf{D} \cdot [\mathbf{I} - \sum_i \alpha(i) / (\mathbf{I} + 2A \alpha(i))] = 0.$$

La solution **D** = 0 étant éliminée, il reste l'équation de compatibilité :

$$\alpha(i) \quad \mathbf{I}/X = \sum_i \frac{\alpha(i)}{\mathbf{I} + 2A \alpha(i)} \text{ soit en tenant compte de la valeur de } X,$$

$$(5) \quad \boxed{\mathbf{I}/\varepsilon = \mathbf{I} - 3 \sum_i \frac{A \alpha(i)}{\mathbf{I} + 2A \alpha(i)}}$$

C'est une équation de type EWALD pour la structure considérée,

III) APPLICATION DANS LE VISIBLE A CERTAINS CRISTAUX CUBIQUES.

En admettant la validité des équations (5), voyons ce que l'on peut en déduire relativement aux cristaux réels du type CsCl ou ClNa.

a) Cristaux du type CsCl.

Les atomes, métal et halogène, forment deux réseaux cubiques simples, chacun centrant les mailles de l'autre.

L'équation (5) s'écrit donc, pour cette structure :

$$1/\varepsilon = 1 - 3 \times \left[\frac{A \alpha (+)}{1 + 2A \alpha (+)} + \frac{A \alpha (-)}{1 + 2A \alpha (-)} \right]$$

$\alpha(+)$ et $\alpha(-)$ désignant les polarisabilités électroniques du cation et de l'anion :

$$A = 4 \pi / 3a^3 \quad a, \text{ côté de la maille.}$$

Je pose :

$$\begin{aligned} S &= A [\alpha (+) + \alpha (-)] \\ P &= A \alpha (+) \cdot A \alpha (-) \end{aligned}$$

L'équation de dispersion devient :

$$(6) \quad \varepsilon = (1 + 2S + 4P) / (1 - S - 8P)$$

Cette équation (6) fait intervenir la somme et le produit des polarisabilités des ions, d'une façon semblable à celle signalée par MOTT et GURNEY [18], contrairement à la théorie de LORENTZ qui aboutit à l'additivité des polarisabilités [8], [9].

Soient $\alpha_0(+)$ et $\alpha_0(-)$ les polarisabilités électroniques du cation et de l'anion lorsqu'ils sont libres, en dehors du cristal : ce sont par exemple celles calculées par PAULING [19].

J'admets, comme SZIGETI [20] que quand ces ions sont introduits dans le cristal, la charge de l'électron passe de e , charge élémentaire, à e^* charge « effective » :

$$e^* = s \cdot e \quad s, \text{ « distortion factor ».}$$

La polarisabilité étant proportionnelle au carré de la charge [6], la polarisabilité des ions dans le cristal est :

$$x = s^2 \text{ fois plus petite que celle de l'ion libre.}$$

Je pose donc : $\alpha(+)=x \cdot \alpha_0(+)$
 $\alpha(-)=x \cdot \alpha_0(-)$

En portant ces valeurs dans (6), j'obtiens l'indice dans le visible :

$$n^2 = (1+2 \cdot x S_0 + 4 x^2 \cdot P_0) / (1-x S_0-8 x^2 \cdot P_0)$$

avec, évidemment :

$$S_0 = A [\alpha_0(+) + \alpha_0(-)] \text{ et } P_0 = A\alpha_0(+) \cdot A\alpha_0(-)$$

x est donc solution de l'équation du second degré :

$$(6') \quad 4 \cdot (1+2 n^2) \cdot P_0 \cdot x^2 + (2+n^2) S_0 \cdot x + 1-n^2 = 0.$$

Seule la racine positive de cette équation a un sens physique puisque sa racine carrée doit être précisément s.

Les valeurs de x sont consignées dans le tableau ci-dessous :

	$\alpha_0 (+)$	$\alpha_0 (-)$	a	n^2	x	<i>l'Auteur</i> $x^{0,5}$	SZIGETI s
CsCl	2,42	3,66	4,11	2,60	0,71	0,842	0,840
CsBr	2,42	4,77	4,290	2,78	0,728	0,854	—
ICs	2,42	7,10	4,46	3,03	0,724	0,852	—

Les polarisabilités sont en unités 10^{-24} cm³, les a, en 10^{-8} cm.

La dernière colonne donne les valeurs s calculées par SZIGETI par une méthode différente : on voit que l'accord avec mon calcul est satisfaisant.

b) Cristaux du type NaCl.

Il y a maintenant, non une mole par maille, mais QUATRE : l'équation (5) s'écrit pour cette structure :

$$1/\varepsilon = 1 - 3 \cdot \left[\frac{4 A \alpha (+)}{1 + 2A\alpha(+)} + \frac{4 A \alpha (-)}{1 + 2A\alpha(-)} \right]$$

soit :

$$(7) \quad \varepsilon = (1 + 2S + 4P) / (1 - 10S - 44P)$$

avec les mêmes notations que précédemment.

Le tableau ci-dessous résume à nouveau les calculs numériques obtenus par l'équation en x :

$$(7') \quad 4 \cdot (1 + 11n^2) \cdot P_0 \cdot x^2 + 2(1 + 5n^2) \cdot S_0 \cdot x + 1 - n^2 = 0.$$

	$\alpha_0 (+)$	$\alpha_0 (-)$	a	n^2	x	<i>l' Auteurs</i> $x^{0,5}$	SZIGETI s
LiF ...	0,03	1,04	4,02	1,92	0,653	0,805	0,87
NaF ...	0,18	1,04	4,62	1,74	0,716	0,845	0,93
NaCl ...	0,18	3,66	5,628	2,25	0,560	0,750	0,74
NaBr ...	0,18	4,77	5,962	2,62	0,574	0,756	0,69
NaI ...	0,18	7,10	6,462	2,91	0,565	0,750	0,71
KCl ...	0,83	3,66	6,274	2,13	0,618	0,785	0,80
KBr ...	0,83	4,77	6,586	2,33	0,619	0,785	0,76
KI ...	0,83	7,10	7,052	2,69	0,603	0,775	0,69
RbCl ...	1,40	3,66	6,540	2,19	0,628	0,790	0,84
RbBr ...	1,40	4,77	6,854	2,33	0,631	0,795	0,82
RbI ...	1,40	7,10	7,326	2,63	0,615	0,784	0,89
ZnS ...	0,285	10,31	5,40	5,07	0,308	0,554	0,48
CuCl ...	0,428	3,66	5,490	3,57	0,646	0,804	1,10
CuBr ...	0,428	4,77	5,82	4,08	0,644	0,800	1,00
MgO ...	0,094	3,88	4,20	2,95	0,269	0,520	0,88
CaO ...	0,47	3,88	4,80	3,28	0,387	0,620	0,88
SrO ...	0,86	3,88	5,14	3,31	0,432	0,656	0,58

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIÈME PARTIE

- [1] DRUDE P. — *Theory of electrons*, Teubner, Leipzig, 1906.
 - [2] LORENTZ H.-A. — *Theory of electrons*, Teubner, Leipzig, 1906.
 - [3] EWALD P.-P. — *Thèse*, Göttingen, 1912.
 - [4] EWALD P.-P. — *Ann. Phys. Dtsch.*, 1916, **49**, 1.
 - [5] EWALD P.-P. — *Ann. Phys. Dtsch.*, 1916, **49**, 117.
 - [6] EYRING, WALTER et KIMBALL. — *Quantum chemistry*, 1960, p. 118.
 - [7] SEITZ. — *Modern Theory of solids*, 1948.
 - [8] FAJANS et JOOS. — *Z. Phys., Dtsch.*, 1924, **23**, 1.
 - [9] TESMANN, KAHN et SCHOCKLEY. — *Phys. Rev., U.S.A.*, 1953, **92**, 890.
 - [10] ROBERTS S. — *Phys. Rev., U.S.A.*, 1949, **76**, 1215.
 - [11] NEUBERGER J. et HATCHER D.-R. — *J. Chem. Phys., U.S.A.*, 1961, **34**, 1733.
 - [12] HAAS M. — *Phys. Rev., U.S.A.*, 1960, **117**, 1497.
 - [13] KLEINMAN D.-A. et SPITZER W.-G. — *Phys. Rev., U.S.A.*, 1960, **118**, 110.
 - [14] HAAS C. — *Thèse*, Amsterdam, 1956.
 - [15] ELKOMOSS S.-G. — *J. Phys. Chem. Solids, G.B.*, 1962, **23**, 55.
 - [16] BARBARON M. — *Thèse*, Paris, 1951.
 - [17] MATHIEU J.-P. — *Nuovo Cimento, Suppl.*, 1955, **2**, 799.
 - [18] MOTT et GURNEY. — *Electronics process in ionic crystals*, 1946.
 - [19] PAULING L. — *Proc. Roy. Soc., London*, 1927, **114**, 767 A.
 - [20] SZIGETI B. — *Trans. Far. Soc., G.B.*, 1949, **45**, 155.
 - [21] EWALD P.-P. — *Ann. Institut H. Poincaré*, Paris, 1938, **8**, 79.
 - [22] EWALD P.-P. — *Phys. Rev., U.S.A.*, 1938, **54**, 893.
 - [23] WOLF E. et BORN M. — *Principles of optics*, 1959, p. 99 et suivantes.
-

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE INFRAROUGE, THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE, DE MONOCRISTAUX DE BROMATE ET DE CHLORATE DE SODIUM

CHAPITRE I : Les équations théoriques de dispersion infrarouge.

CHAPITRE II : Confrontation de la théorie et de l'expérience.

CHAPITRE I

LES ÉQUATIONS THÉORIQUES DE DISPERSION INFRAROUGE

I) INTRODUCTION.

a) LA STRUCTURE DES CRISTAUX de chlorate et de bromate de sodium a été déterminée aux rayons X par de nombreux auteurs [1], [2], [3]. Le chlorate de sodium a la symétrie cubique tétraédrique (4L3, 3L2) comportant la polarisation circulaire. L'arrangement des atomes est conforme à cette symétrie.

La maille, correspondant à quatre molécules est :

$$a = 6,555 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Quatre des huit petits cubes d'arête $a/2$ pris tétraédriquement renferment un atome de sodium et un atome de chlore sur une de leurs diagonales au voisinage de deux sommets opposés : la diagonale portant ces atomes est un axe ternaire de l'assemblage ; dans les quatre petits cubes intéressés, les quatre axes ternaires ont quatre directions différentes.

La fig. (1) représente un des huit petits cubes d'arête $a/2$; il suffit de le répéter par trois rotations hélicoïdales de 180° autour des trois flèches pour obtenir la maille complète d'arête a . Les atomes d'oxygène sont répartis par groupe de trois symétriquement autour de chacun de ces axes ternaires.

Le bromate de sodium a une structure tout-à-fait identique, l'atome de chlore étant simplement remplacé par l'atome de brome. Sa maille a est de $6,689 \cdot 10^{-8}$ cm.

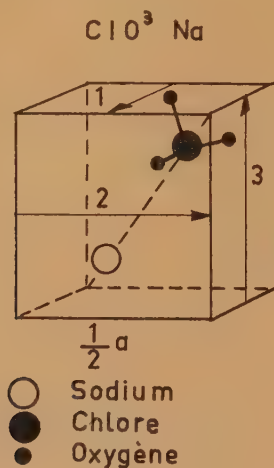


FIG. 1

1/8^e de la maille du chlorate ou du bromate

b) LE PROBLÈME QUE JE ME POSE EST maintenant le suivant : quelles sont les équations de dispersion infrarouge que l'on peut déduire de cette structure ?

Je simplifierai ce problème en le limitant aux propriétés infrarouges du cristal dans la région allant de 400 à 1200 cm^{-1} , où l'on peut considérer que les vibrations faisant intervenir les vibrations *externes* des réseaux Na sont hors du domaine étudié.

L'équation de dispersion n'est alors pratiquement déterminée que par les vibrations *internes* des quatre réseaux d'ions complexes, chlorate et bromate.

Ce qui différencie ce modèle par rapport à ceux considérés au § III de la deuxième partie, est l'**anisotropie des ions** placés aux nœuds des réseaux cubiques : il faut en effet définir les polarisabilités longitudinales et transversales des complexes ioniques ClO_3 et BrO_3 , comme il suit.

II) POLARISABILITÉS LONGITUDINALE ET TRANSVERSALE DES MOTIFS XY_3 de symétrie C_{3v} .

X désigne, indifféremment l'atome de chlore ou celui de brome et Y, l'atome d'oxygène.

Les points X et Y ont les masses m_X et m_Y et des charges électriques q_X et q_Y .

Le plan de la fig (2) est le plan médiateur du segment YY, deux Y se projetant en h.

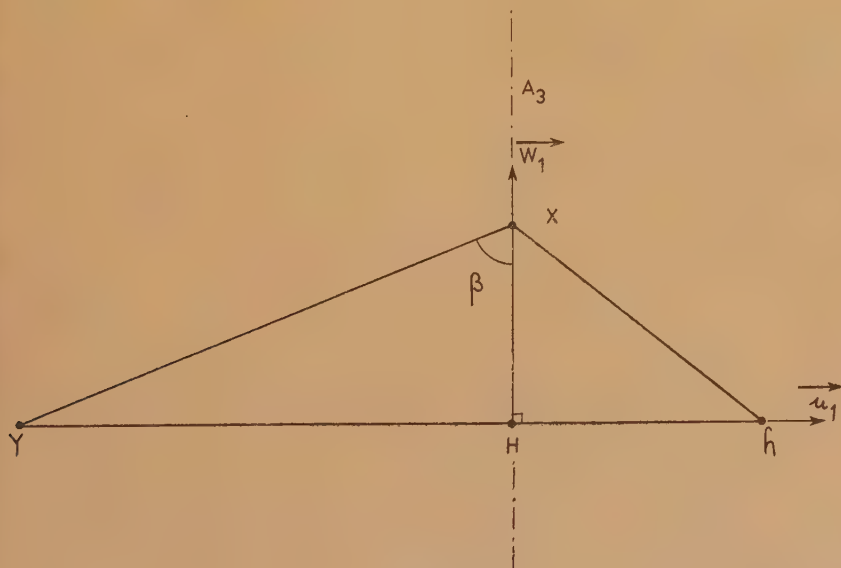


FIG. 2

$u_1 v_1 w_1$ est orthogonal direct et w_1 dirigé suivant l'axe de symétrie ternaire de la pyramide.

On définit classiquement les six coordonnées symétriques de telles pyramide XY_3 [4] : je me contente d'en résumer les trois propriétés suivantes :

Premièrement :

Les six coordonnées symétriques $s_1, s_2, s_3(a), s_3(b), s_4(a), s_4(b)$ correspondent à de petits états de déformation de la pyramide, à centre de gravité fixe, tels que le déplacement de charges qui en résulte fait apparaître les moments électriques suivants :

Système (1) :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= +s_1 \cdot q \cdot \cos \beta \cdot \mathbf{w}_1 \\ \mathbf{M}_2 &= -s_2 \cdot q \cdot \sin \beta \cdot \mathbf{w}_1 \\ \mathbf{M}_3(a) &= -s_3(a) \cdot q \cdot \sin \beta \cdot \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{M}_3(b) &= +s_3(b) \cdot q \cdot \sin \beta \cdot \mathbf{v}_1 \\ \mathbf{M}_4(a) &= 0 \\ \mathbf{M}_4(b) &= 0 \\ \text{avec } q &= 3 \cdot [qX \cdot mY/mX - qY] \end{aligned}$$

Deuxièmement :

Pour les petites déformations définies par ces six coordonnées symétriques, l'énergie potentielle $2V$ et l'énergie cinétique $2T$ sont données par les formes quadratiques suivantes :

Système (2) :

$$\begin{aligned} 2V &= +c_{11} \cdot s_1^2 + 2c_{12} \cdot s_1 \cdot s_2 + c_{22} \cdot s_2^2 \\ &\quad + c_{33} \cdot [s_3(a)^2 + s_3(b)^2] + 2c_{34} \cdot [s_3(a) \cdot s_4(a) + s_3(b) \cdot s_4(b)] \\ &\quad + c_{44} \cdot [s_4(a)^2 + s_4(b)^2] \\ 2T &= +d_{11} s_1'^2 + 2d_{12} s_1' \cdot s_2' + d_{22} \cdot s_2'^2 \\ &\quad + d_{33} \cdot [s_3'(a)^2 + s_3'(b)^2] + 2d_{34} \cdot [s_3'(a) \cdot s_4'(a) + s_3'(b) \cdot s_4'(b)] \\ &\quad + d_{44} \cdot [s_4'(a)^2 + s_4'(b)^2]. \end{aligned}$$

les s' étant les dérivées des s par rapport au temps : $\partial s / \partial t$;

$$c_{11}, c_{12}, c_{22}, c_{33}, c_{34}, c_{44}$$

les six constantes élastiques inconnues ;

$$d_{11}, d_{12}, d_{22}, d_{33}, d_{34}, d_{44}$$

les six constantes cinétiques qui se calculent à partir des mX , mY et des dimensions géométriques de la pyramide $\bar{X}Y_3$.

Troisièmement :

Si $\mathbf{E}(t)$ est un champ électrique uniforme mais dépendant du temps le système doit vérifier, à tout instant, les équations de LAGRANGE du système (3) :

$$d/dt \cdot [\partial T / \partial s'(i)] = \partial V / \partial s(i) + Q(i)$$

$$\text{avec : } Q(i) = \mathbf{E} \cdot \partial \mathbf{M}(i) / \partial s(i)$$

l'indice i prenant les valeurs 1, 2, 3a, 3b, 4a, 4b et les $\mathbf{M}(i)$ étant les moments électriques définis par le système (1).

Quand $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cdot \exp j\omega t$, les solutions des systèmes (1) (2) (3) sont elles aussi sinusoïdales : en désignant maintenant par s_1 , s_2 , $s_3(a)$, $s_3(b)$, $s_4(a)$, $s_4(b)$ leurs amplitudes constantes, celles-ci sont les solutions du système linéaire (4) suivant :

Système (4) :

$$\begin{aligned}\omega^2 \cdot [\bar{d}_{11} \cdot s_1 + \bar{d}_{12} \cdot s_2] &= c_{11} \cdot s_1 + c_{12} \cdot s_2 - q \cdot \cos \beta \cdot \mathbf{E}_0 \mathbf{w}_1 \\ \omega^2 \cdot [\bar{d}_{22} \cdot s_2 + \bar{d}_{12} \cdot s_1] &= c_{22} \cdot s_2 + c_{12} \cdot s_1 + q \cdot \sin \beta \cdot \mathbf{E}_0 \mathbf{w}_1 \\ \omega^2 \cdot [\bar{d}_{33} \cdot s_3(a) + \bar{d}_{34} \cdot s_4(a)] &= c_{33} \cdot s_3(a) + c_{34} \cdot s_4(a) + q \cdot \sin \beta \cdot \mathbf{E}_0 \mathbf{u}_1 \\ \omega^2 \cdot [\bar{d}_{33} \cdot s_3(b) + \bar{d}_{34} \cdot s_4(b)] &= c_{33} \cdot s_3(b) + c_{34} \cdot s_4(b) - q \cdot \sin \beta \cdot \mathbf{E}_0 \mathbf{v}_1 \\ \omega^2 \cdot [\bar{d}_{44} \cdot s_4(a) + \bar{d}_{34} \cdot s_3(a)] &= c_{44} \cdot s_4(a) + c_{34} \cdot s_3(a) \\ \omega^2 \cdot [\bar{d}_{44} \cdot s_4(b) + \bar{d}_{34} \cdot s_3(b)] &= c_{44} \cdot s_4(b) + c_{34} \cdot s_3(b)\end{aligned}$$

Par un calcul élémentaire et fastidieux, ON DÉDUIT DES ÉQUATIONS PRÉCÉDENTES la *polarisabilité longitudinale* $\alpha(l)$: elle est telle que si $\mathbf{E}(l)$ est la composante du champ $\mathbf{E}$ suivant l'axe A^3 de la pyramide, le moment induit suivant cet axe est :

$$\mathbf{M}(l) = \alpha(l) \cdot \mathbf{E}(l).$$

De même, la *polarisabilité transversale* $\alpha(t)$ est telle que si $\mathbf{E}(t)$ est la composante du champ $\mathbf{E}$ perpendiculairement à l'axe A_3 , le moment induit perpendiculairement à cet axe est :

$$\mathbf{M}(t) = \alpha(t) \cdot \mathbf{E}(t).$$

Les valeurs précises de ces polarisabilités sont consignées dans le tableau p. 88.

Les polarisabilités transversales et longitudinales sont donc des fractions rationnelles de la pulsation : il est facile de se rendre compte que les racines $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ de leurs dénominateurs (qui sont d'ailleurs bicarrés en ω) correspondant aux fréquences fondamentales, au sens usuel du terme, des vibrations simples (ω_1 et ω_2) et dégénérées (ω_3 et ω_4), les vibrations simples produisant un moment électrique longitudinal suivant l'axe A_3 et les vibrations doubles un moment électrique perpendiculairement à cet axe.

En décomposant les fractions rationnelles $\alpha(l)$ et $\alpha(t)$ en éléments simples on peut écrire :

$$\begin{aligned}\alpha(l) &= f(1)/(\omega_1^2 - \omega^2) + f(2)/(\omega_2^2 - \omega^2) \\ \alpha(t) &= f(3)/(\omega_3^2 - \omega^2) + f(4)/(\omega_4^2 - \omega^2)\end{aligned}$$

les coefficients $f(1), f(2), f(3), f(4)$ ne dépendant que des $c(ij), d(ij), q$ et β d'après le calcul ci-dessus.

On voit que lorsque la pulsation tend vers une fréquence fondamentale de vibration interne de la pyramide XY_3 , les polarisabilités deviennent théoriquement infinies : comme elles ne deviennent pas, en réalité, infiniment grandes, il faut les « amortir » en introduisant, aux dénominateurs des termes imaginaires purs $[13]$, qui traduisent les phénomènes d'absorption :

$$\begin{aligned}\alpha(l) &= f(1)/[\omega_1^2 - \omega^2 + j\omega\gamma_1] + f(2)/[\omega_2^2 - \omega^2 + j\omega\gamma_2] \\ \alpha(t) &= f(3)/[\omega_3^2 - \omega^2 + j\omega\gamma_3] + f(4)/[\omega_4^2 - \omega^2 + j\omega\gamma_4]\end{aligned}$$

TABLEAU DES POLARISABILITÉS

a) Polarisabilité longitudinale :

$$\alpha(l) = q^2 \cdot \frac{c_{11} \cdot \sin^2 \beta + c_{22} \cdot \cos^2 \beta + 2c_{12} \cdot \sin \beta \cdot \cos \beta - \omega^2 \cdot [d_{11} \cdot \sin^2 \beta + d_{22} \cdot \cos^2 \beta]}{\omega^4 \cdot [d_{11} d_{22} - d_{12}^2] + \omega^2 \cdot [2d_{12} c_{12} - c_{11} d_{22} - c_{22} d_{11}] + c_{11} c_{22} - c_{12}^2}$$

b) Polarisabilité transversale :

$$\alpha(t) = q^2 \cdot \sin^2 \beta \cdot \frac{c_{44} - \omega^2 \cdot d_{44}}{\omega^4 \cdot [d_{33} d_{44} - d_{34}^2] + \omega^2 \cdot [2d_{34} c_{34} - c_{33} d_{44} - c_{44} d_{33}] + c_{33} c_{44} - c_{34}^2}$$

Les polarisabilités deviennent des nombres complexes, ainsi comme nous l'avons déjà vu, que l'indice n^* égal à $n - j \cdot k$.

REMARQUE

Le calcul quantique des polarisabilités conduit à des expressions de même forme que le calcul classique développé ci-dessus : les coefficients $f(1)$, $f(2)$, $f(3)$, $f(4)$ correspondent alors à des *probabilités de transitions quantiques* entre des niveaux d'énergie, et sont plus précisément appelés les « *facteurs forces* » des oscillateurs ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 . En fait le calcul classique ne peut *fondamentalement* pas donner la valeur numérique exacte de ces facteurs forces qui resteront, dans la suite de ce travail, des inconnues que je me propose justement de trouver, par tâtonnements, en réalisant l'accord entre les calculs et les expériences.

III) ÉQUATIONS DE DRUDE ET DE LORENTZ.

Le cristal XY_3Na se réduit, dans l'approximation des vibrations internes à quatre réseaux, distincts dans l'espace, de pyramides XY_3 : le premier réseau R_1 est celui des pyramides qui ont pour direction d'axe celle de la première diagonale du cube $(1, 1, 1)$, de vecteur unitaire :

$$w(1) = 1/3^{0.5} [u + v + w]$$

si on désigne par u v w les vecteurs unitaires qui définissent les directions de la maille cristalline.

Le deuxième réseau R_2 se déduit de R_1 par la rotation de 180° autour de u . Les pyramides qui lui correspondent ont donc des axes dont les vecteurs unitaires sont :

$$w(2) = 1/3^{0.5} [+u - v - w]$$

On voit de même que les vecteurs unitaires des axes des pyramides des réseaux R_3 et R_4 sont :

$$w(3) = 1/3^{0.5} [-u + v - w]$$

$$w(4) = 1/3^{0.5} (-u - v + w)$$

Soit alors $E(i)$ le champ électrique agissant sur la pyramide i (l'indice i court de un à quatre) : le moment qu'il induit dans cette pyramide est, d'après ce qui précède :

$$m(i) = [\alpha(l) - \alpha(t)] \cdot [E(i) \cdot w(i)] \cdot w(i) + \alpha(t) \cdot E(i)$$

relations qui sont valables quels que soient les $E(i)$.

Dans l'hypothèse où le champ effectif est uniforme à travers la maille (théories de DRUDE ou de LORENTZ) on a :

$$E(1) = E(2) = E(3) = E(4) = E$$

Le calcul montre alors que le moment électrique de la maille, égal à la somme des $\mathbf{m}(i)$ prend la forme simple :

$$\mathbf{M} = (4/3) \cdot [\alpha(l) + 2\alpha(t)] \cdot \mathbf{E}$$

il est donc proportionnel au champ polarisant $\mathbf{E}$.

Si on admet, de plus, qu'il soit encore proportionnel au volume, on voit que la polarisabilité par unité de volume est (le moment $\mathbf{M}$ étant relatif au volume a^3 qui est celui de la maille) :

$$\bar{\alpha} = (4/3a^3) \cdot [\alpha(l) + 2\alpha(t)] .$$

A cette polarisabilité moyenne correspondent les deux équations :

Équation (1) de DRUDE :

$$\epsilon(D) = 1 + 4 A \alpha(l) + 8 A \alpha(t)$$

Équation (2) de LORENTZ :

$$\epsilon(L) = [3 + 8 A \alpha(l) + 16 A \alpha(t)] \cdot [3 - 4 A \alpha(l) - 8 A \alpha(t)]^{-1}$$

avec comme dans la Deuxième Partie :

$$A = 4 \pi / 3 a^3$$

IV) ÉQUATION DE TYPE EWALD.

L'hypothèse de l'uniformité du champ effectif à travers la maille n'est plus valable : les quatre ondes microscopiques d'amplitudes $\mathbf{m}(i)$ créent cinq ondes électriques d'amplitudes différentes qui sont :

le vecteur induction $\mathbf{D} = X \Sigma \mathbf{m}(i, \sigma)$

les quatre champs effectifs $\mathbf{E}(i) = \mathbf{D} - 2A \mathbf{m}(i)$.

En éliminant les vecteurs champs entre ces équations et celles qui expriment les moments en fonction des champs :

$$\mathbf{m}(i) = [\alpha(l) - \alpha(t)] \cdot [\mathbf{E}(i) \cdot \mathbf{w}(i)] \cdot \mathbf{w}(i) + \alpha(t) \cdot \mathbf{w}(i)$$

on obtient un système de 12 équations linéaires et homogènes dont les inconnues sont les 12 composantes des moments, soient :

$$U_1 \ V_1 \ W_1, \ U_2 \ V_2 \ W_2, \ U_3 \ V_3 \ W_3, \ U_4 \ V_4 \ W_4.$$

Un calcul fastidieux et élémentaire montre que ces 12 équations se partagent en deux groupes :

a) 9 ÉQUATIONS INDÉPENDANTES DE LA DIRECTION DU VECTEUR $\mathbf{s}$, qui s'écrivent, en posant pour agréger :

$$a = (1/3) \cdot [2/\alpha(t) + 1/\alpha(l)]$$

$$b = (1/3) \cdot [1/\alpha(l) + 1/\alpha(t)] :$$

Système (1) :

$$\begin{aligned}
 [a+2A] \cdot [U_1-U_2] + b \cdot [V_1+V_2+W_1+W_2] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [U_2-U_3] + b \cdot [-V_2+V_3-W_2-W_3] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [U_3-U_4] + b \cdot [-V_3+V_4+W_3+W_4] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [V_1-V_2] + b \cdot [U_1+U_2+W_1-W_2] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [V_2-V_3] + b \cdot [-U_2+U_3+W_2+W_3] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [V_3-V_4] + b \cdot [-U_3+U_4+W_3+W_4] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [W_1-W_2] + b \cdot [U_1+U_2+V_1-V_2] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [W_2-W_3] + b \cdot [-U_2-U_3+V_2+V_3] &= 0 \\
 [a+2A] \cdot [W_3-W_4] + b \cdot [U_3+U_4-V_3+V_4] &= 0
 \end{aligned}$$

b) 3 ÉQUATIONS OÙ FIGURE LA DIRECTION α, β, γ de s , qu'il est commode d'écrire en notation matricielle (système 2) :

$$\begin{vmatrix} \alpha' \\ \beta' \\ \gamma' \end{vmatrix} = X \cdot \begin{vmatrix} (\beta^2+\gamma^2) & -\alpha\beta & -\alpha\gamma \\ -\alpha\beta & (\gamma^2+\alpha^2) & -\beta\gamma \\ -\alpha\gamma & -\beta\gamma & (\alpha^2+\beta^2) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} U_1+U_2+U_3+U_4 \\ V_1+V_2+V_3+V_4 \\ W_1+W_2+W_3+W_4 \end{vmatrix}$$

avec : le système (3) :

$$\begin{aligned}
 \alpha' &= [a+2A] \cdot U_4 + b \cdot [V_4 - W_4] \\
 \beta' &= [a+2A] \cdot V_4 + b \cdot [U_4 - W_4] \\
 \gamma' &= [a+2A] \cdot W_4 - b \cdot [U_4 + V_4]
 \end{aligned}$$

Le système (1) devient, compte tenu de (3), le système (4) :

$$\begin{aligned}
 \alpha' &= [a+2A] \cdot U_1 + b \cdot [V_1 + W_1] \\
 \beta' &= [a+2A] \cdot V_1 + b \cdot [W_1 + U_1] \\
 \gamma' &= [a+2A] \cdot W_1 + b \cdot [U_1 + V_1] \\
 \\
 \alpha' &= [a+2A] \cdot U_2 - b \cdot V_2 - b \cdot W_2 \\
 \beta' &= [a+2A] \cdot V_2 - b \cdot U_2 + b \cdot W_2 \\
 \gamma' &= [a+2A] \cdot W_2 - b \cdot U_2 + b \cdot V_2 \\
 \\
 \alpha' &= [a+2A] \cdot U_3 - b \cdot V_3 + b \cdot W_3 \\
 \beta' &= [a+2A] \cdot V_3 - b \cdot W_3 - b \cdot U_3 \\
 \gamma' &= [a+2A] \cdot W_3 + b \cdot U_3 - b \cdot V_3
 \end{aligned}$$

De (4) on tire $U_1, V_1, W_1, U_2, V_2, W_2, U_3, V_3, W_3$ en fonction de α', β', γ' . De (3) on tire U_4, V_4, W_4 , et en portant ces valeurs dans les équations (2), on trouve que celles-ci peuvent être identiquement vérifiées quelle que soit la direction s si X est égal à :

$$X = 1/4 \cdot (a+2b+2A) \cdot (2A+a-b) / (2A+a+b)$$

Bien que les motifs XY_3 soient anisotropes, le cristal est optiquement isotrope puisque son indice ne dépend pas de la direction de propagation du vecteur nombre d'onde.

En remplaçant a , b , X par leurs expressions en fonction des polarisabilités longitudinales et transversales, et en tenant compte de la définition de X , j'obtiens l'équation de dispersion infrarouge de type EWALD pour le cristal XY_3Na :

Equation (3) :

$$\epsilon(E) = \frac{0,25 + 0,5A \alpha(l) + 0,5A \alpha(t) + A^2 \alpha(t) \alpha(l)}{0,25 - 0,5A \alpha(l) - 1,5A \alpha(t) - 5A^2 \alpha(t) \alpha(l)}$$

On remarque que les polarisabilités $\alpha(l)$ et $\alpha(t)$ n'interviennent pas seulement par leur somme, mais aussi par leur produit : caractère spécifiquement nouveau et qui différencie cette équation de celles de DRUDE ou de LORENTZ.

CHAPITRE II

CONFRONTATION DE LA THÉORIE ET DE L'EXPÉRIENCE

I) INTRODUCTION.

a) LA CONFRONTATION DE LA THÉORIE ET DE L'EXPÉRIENCE CONSISTE à comparer le pouvoir réflecteur infrarouge mesuré aux pouvoirs réflecteurs calculables par les équations (1) (2) de DRUDE et de LORENTZ, ou par l'équation (3) de type EWALD, établie au chapitre I.

Ces équations donnent, formellement, le carré n^2 de l'indice : comment passe-t-on, pratiquement, au calcul numérique des constantes optiques, et au pouvoir réflecteur théorique ?

J'indique ci-dessous, à titre indicatif, la succession des opérations à effectuer *dans le cas de l'application de l'équation (3) de type EWALD* qui présente le plus d'intérêt par sa nouveauté (les notations sont arbitraires et introduites par commodité) :

- (1) $C_1 = A_1 \cdot (s_1 - s) \cdot [(s_1 - s)^2 + sT^2]^{-1} + A_2 \cdot (s_2 - s) \cdot [(s_2 - s)^2 + sU^2]^{-1}$
- (2) $C_2 = B_5 \cdot (s_5 - s) \cdot [(s_5 - s)^2 + sG_5^2]^{-1} + A_0$
- (3) $C_3 = A_3 \cdot (s_3 - s) \cdot [(s_3 - s)^2 + sV^2]^{-1} + A_4 \cdot (s_4 - s) \cdot [(s_4 - s)^2 + sW^2]^{-1}$
- (4) $C_4 = B_6 \cdot (s_6 - s) \cdot [(s_6 - s)^2 + s \cdot G_6^2]^{-1} + A_0$
- (5) $C_5 = A_1 T s^{0.5} \cdot [(s_1 - s)^2 + sT^2]^{-1} + A_2 U s^{0.5} \cdot [(s_2 - s)^2 + sU^2]^{-1}$
- (6) $C_6 = B_5 G_5 s^{0.5} \cdot [(s_5 - s)^2 + sG_5^2]^{-1}$
- (7) $C_7 = A_3 V s^{0.5} \cdot [(s_3 - s)^2 + sV^2]^{-1} + A_4 W s^{0.5} \cdot [(s_4 - s)^2 + sW^2]^{-1}$
- (8) $C_8 = B_6 G_6 s^{0.5} \cdot [(s_6 - s)^2 + sG_6^2]^{-1}$
- (9) $X_1 = C_1 + C_2$

- (10) $Y_1 = C_3 + C_4$
- (11) $X_2 = C_5 + C_6$
- (12) $Y_2 = C_7 + C_8$
- (13) $E_1 = 1 + 2 X_1 + 2 Y_1 + 4 X_1 Y_1 - 4 X_2 Y_2$
- (14) $E_2 = 2 X_2 + 2 Y_2 + 4 X_2 Y_1 + 4 X_1 Y_2$
- (15) $E_3 = 1 - 2 X_1 - 6 Y_1 - 20 X_1 Y_1 + 20 X_2 Y_2$
- (16) $E_4 = -2 X_2 - 6 Y_2 - 20 X_2 Y_1 - 20 X_1 Y_2$
- (17) $F_1 = (E_1 E_3 + E_2 E_4) \cdot (E_3^2 + E_4^2)^{-1}$
- (18) $F_2 = (E_2 E_3 - E_1 E_4) \cdot (E_3^2 + E_4^2)^{-1}$
- (19) $2n^2 = F_1 + (F_1^2 + F_2^2)^{0.5}$
- (20) $n = (n^2)^{0.5}$
- (21) $k^2 = n^2 - F_1$
- (22) $k = (k^2)^{0.5}$
- (23) $R = [(n-1)^2 + k^2] \cdot [(n+1)^2 + k^2]^{-1}$.

Dans ces équations s est une variable réduite telle que le nombre d'onde en cm^{-1} qui lui correspond est :

$$\nu \text{cm}^{-1} = 1000 \cdot s^{0.5}$$

de sorte que, lorsque ce nombre d'onde varie de 400 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} s varie de 0,160 à 1,210 et prend une centaine de valeurs distinctes : or la succession des 23 opérations ci-dessus, pour une valeur s seulement exige, en moyenne quatre heures de calculs quand on emploie une machine électrique MADAS, soit une durée de plusieurs mois pour calculer tout le spectre.

Par contre, en utilisant comme je l'ai fait, une machine électronique I B M 1620, un calcul complet, en programme FORTRAN est réalisé toutes les demi-heures ce qui rend possible un grand nombre d'essais. En faisant varier régulièrement les constantes inconnues qui interviennent dans les équations, on se rapproche, par approximations successives des courbes expérimentales.

b) CES CONSTANTES INCONNUES SONT, dans le calcul indiqué ci-dessus, AU NOMBRE DE 19 :

6 fréquences réduites de dispersion infrarouge $s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6$.

7 forces réduites $A_1, A_2, A_3, A_4, B_5, B_6$ et A_0 .

6 constantes d'amortissement : T, U, V, W, G_5 et G_6 (*).

(*) s est homogène à des cm^{-2} . La « force » réduite A_0 est sans dimension (comme les produits $A\alpha$) ; les autres « forces » réduites : A_1, A_2 , etc... s'expriment en 10^{+6} cm^{-2} . Les constantes d'amortissement T, U , etc..., sont en 10^{+3} cm^{-1} .

J'ai augmenté de 4 à 6 le nombre des fréquences fondamentales des pyramides XY_3 afin de pouvoir introduire, éventuellement des fréquences nouvelles provenant du couplage des ions chlorate et bromate qui n'en gardent pas moins la symétrie C_3 [7]. Par convention B_5 est une force de polarisation longitudinale et B_6 , transversale. Ces deux forces sont nulles quand les ions sont libres.

En fait le nombre des fréquences de dispersion passe théoriquement de 4 à 10 au maximum par suite du couplage [7] : dont 8 sont observées pour le chlorate en diffusion RAMAN et 5 pour le bromate de sodium.

Cependant, par raison de simplicité, je me suis proposé d'obtenir l'accord avec mes expériences infrarouges indépendamment des résultats connus de l'étude RAMAN des cristaux de chlorate et de bromate de sodium, en n'introduisant, pour chaque cristal, que le plus petit nombre de fréquences nécessaires : l'emploi de la machine électronique montre, en effet, qu'il est facile, à partir d'un ensemble de valeurs déjà bon des constantes, de fixer, par une correction empirique les valeurs exactes de celles-ci et, en particulier, celles des fréquences de dispersion infrarouges qui positionnent exactement les maxima de réflexion à leurs nombres d'ondes observés.

Il est alors intéressant de *comparer les résultats de cette méthode purement infrarouge*, à ceux déduits de façon différente par l'interprétation des spectres RAMAN évoqués ci-dessus.

II) RAYONS RESTANTS DU BROMATE DE SODIUM de 420 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} .

A) J'AI MESURÉ, à la température ordinaire, les variations du pouvoir réflecteur d'un monocristal de bromate de sodium lorsque la fréquence de la radiation infrarouge varie de 420 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} [5].

Les résultats de mes expériences sont reportés, en trait continu sur la figure 3.

J'ai observé trois maxima de réflexions en 446, 817 et 840 cm^{-1} . Je les interprète comme étant dus aux vibrations internes de la pyramide BrO_3 de symétrie C_{3v} .

B) J'AI CALCULÉ le pouvoir réflecteur théorique en appliquant la **formule (3)** de type EWALD, pour des polarisabilités de la forme :

$$A\alpha(l) = A_0 + A_1/(s_1 - s + jT s^{0.5}) + A_2/(s_2 - s + jU s^{0.5})$$

$$A\alpha(t) = A_0 + A_3/(s_3 - s + jV s^{0.5}).$$

J'ai reporté sur le graphique expérimental les points en croix calculés pour les valeurs suivantes des constantes :

$$\begin{array}{lll} s_1 = 0,69001 \text{ soit } 830 \text{ cm}^{-1} & A_1 = 0,00015 & T = 0,0050 \\ s_2 = 0,19092 \text{ » } 445 \text{ cm}^{-1} & A_2 = 0,00052 & U = 0,0001 \\ s_3 = 0,72560 \text{ » } 850 \text{ cm}^{-1} & A_3 = 0,00550 & V = 0,0035 \\ & A_0 = 0,05200 & \end{array}$$

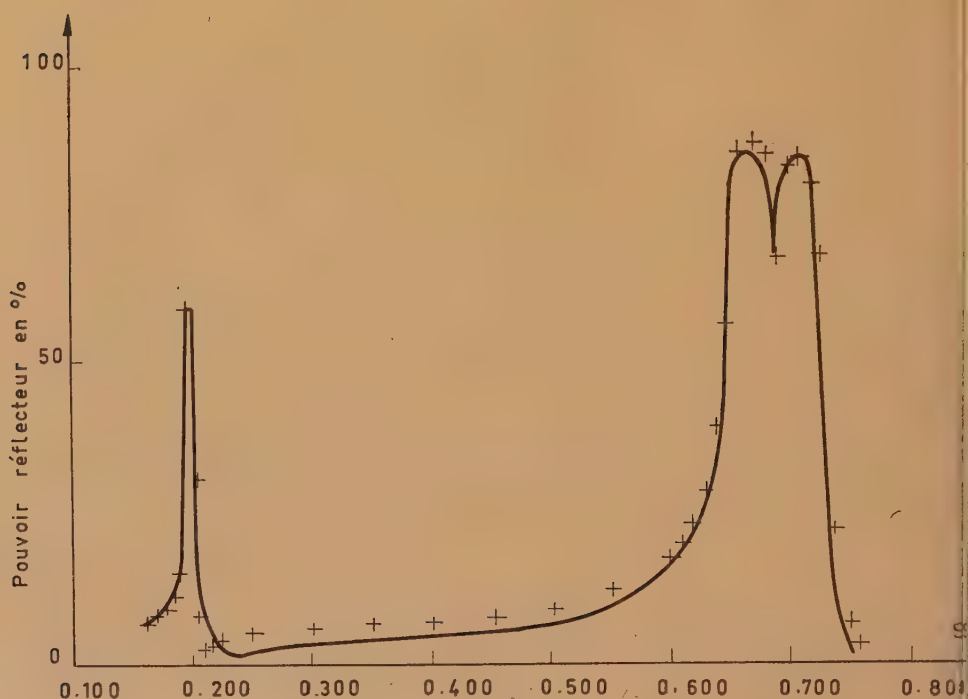


FIG. 3

Pouvoir réflecteur du bromate à la température ordinaire de 420 à 900 cm^{-1} .

La courbe en trait plein est expérimentale ;
les croix sont les points théoriques calculés par l'équation (3) de type EWALD.

Le terme A_0 correspond à la contribution électronique aux polarisabilités : l'équation (3) donne alors pour la valeur infinie du paramètre s , $n^2 = 2,3$, en accord avec l'indice dans le visible voisin de 1,52.

L'accord entre la courbe expérimentale et les points théoriques est acceptable, sauf pour les faibles pouvoirs réflecteurs, inférieurs à 0,10 dont la mesure est difficile, les elongations de l'enregistreur, faibles, étant presque du même ordre de grandeur que le bruit de fond des appareils électriques.

La précision, de l'ordre de 2 % en moyenne, est nettement inférieure pour ces faibles pouvoirs réflecteurs.

A noter également, en 817 cm^{-1} un désaccord entre l'intensité mesurée, 0,84 et l'intensité calculée 0,87 : je pense cependant que les effets de surface déjà signalés dans ma note aux CR [5] peuvent suffire à expliquer cet écart ?

C) J'ai tracé sur les fig. 4 les indices n et k déduits de l'équation (3) ; on voit que :

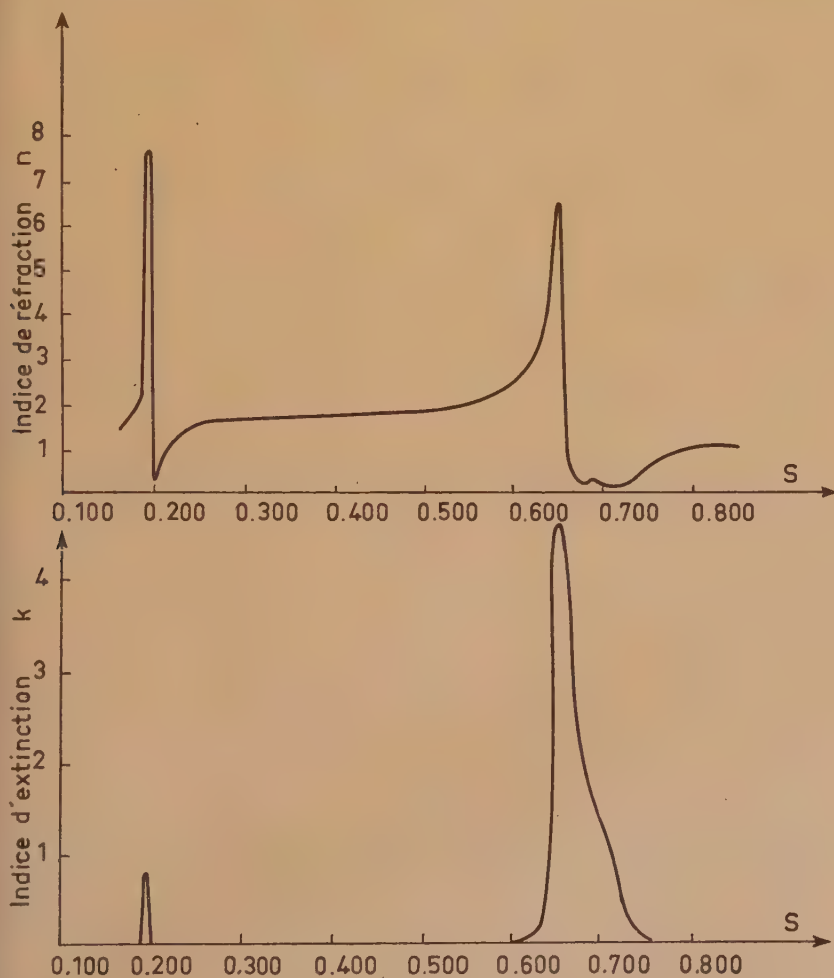


FIG. 4

Constantes infrarouges du bromate de 420 à 900 cm^{-1} .

a) l'indice d'extinction k est de 0,001 à 850 cm^{-1} , valeur relativement faible comparativement au fort pic d'absorption situé en 806 cm^{-1} pour $k = 4,65$. Cette fréquence d'absorption infrarouge calculée, est voisine de la moyenne $808,5\text{ cm}^{-1}$ des fréquences d'absorption mesurées par Mlle DEBEAU [6].

b) Il semble bien que la fréquence de dispersion infrarouge 850 cm^{-1} corresponde à la fréquence RAMAN 845 cm^{-1} dont l'origine et la nature sont controversées [7], [8] : dans l'interprétation actuelle cette fréquence serait une vibration dégénérée de BrO_3 ?

c) La fréquence de dispersion 445 cm^{-1} rend compte du maximum du pouvoir réflecteur situé en 445 cm^{-1} et correspond sans difficultés à la fréquence simple de diffusion RAMAN 445 cm^{-1} .

III) RAYONS RESTANTS DU CHLORATE DE SODIUM de 420 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} .

A) J'AI MESURÉ à la température ordinaire les variations du pouvoir réflecteur d'un monocristal de chlorate de sodium lorsque la radiation incidente a une fréquence variant de 420 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} .

Les résultats de mes expériences sont reportés en trait continu sur les fig. 5 et 6.

Les maxima de réflexion sont situés en 482, 625, 940, 977, 1000 cm^{-1} . Je les considère comme les homologues des maxima 380 (?)

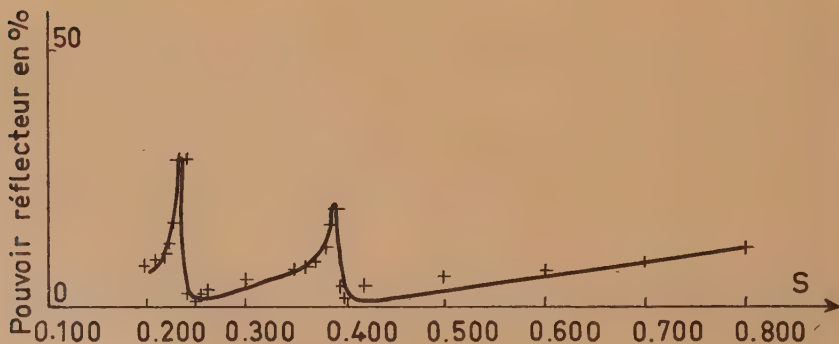


FIG. 5

Pouvoir réflecteur du chlorate à la température ordinaire de 420 à 800 cm^{-1} .

La courbe en trait plein est expérimentale, les croix sont les points théoriques calculés par l'équation (3) de type EWALD.

446, 817 et 840 cm^{-1} observés pour le bromate et qu'ils doivent donc correspondre à l'entrée en vibration des fréquences internes de l'ion chlorate que j'ai baptisées précédemment ν_4 , ν_2 , ν_1 et ν_3 .

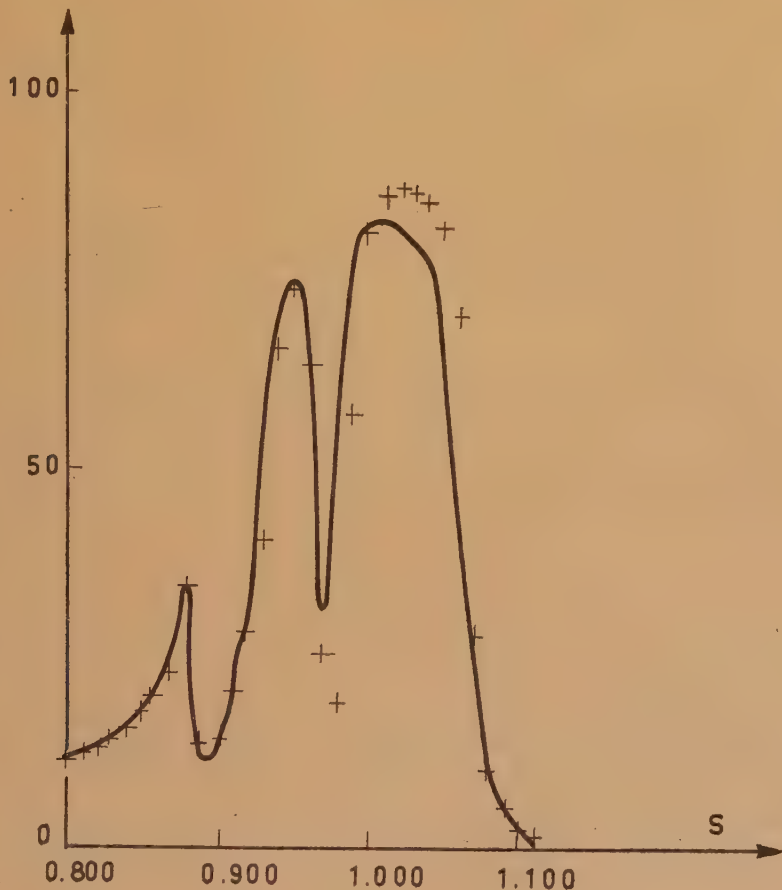


FIG. 6

Pouvoir réflecteur du chlorate à la température ordinaire de 800 à $1\,050\text{ cm}^{-1}$.

La courbe en trait plein est expérimentale,
les croix sont les points théoriques calculés par l'équation (3) de type EWALD.

Le maximum 977 cm^{-1} correspond, à mon avis, à une vibration interne, dégénérée de l'ion chlorate, que j'appelle ν_5 .

B) J'AI CALCULÉ, dans ces hypothèses, le pouvoir réflecteur théorique par application de la **formule (3)** de type EWALD, les polarisabilités ayant la forme suivante :

$$A \cdot \alpha(l) = A_0 + A_1/(s_1 - s + jTs^{0.5}) + A_2/(s_2 - s + jUs^{0.5})$$

$$A \cdot \alpha(t)$$

$$= A_0 + A_3/(s_3 - s + jVs^{0.5}) + A_4/(s_4 - s + jWs^{0.5}) + A_5/(s_5 - s + jGs^{0.5})$$

Les croix reportées sur les graphiques expérimentaux sont calculées pour les valeurs suivantes des paramètres :

$s_1 = 0,88 \ 925$	soit	938 cm^{-1} ,	$A_1 = 0,00030$,	$T = 0,0030$
$s_2 = 0,39 \ 201$	»	625 »	$A_2 = 0,00058$	$U = 0,0048$
$s_3 = 1,05 \ 267$	»	$1 \ 026$ »	$A_3 = 0,00700$	$V = 0,0030$
$s_4 = 0,24 \ 201$	»	490 »	$A_4 = 0,00038$	$W = 0,0048$
$s_5 = 0,97 \ 001$	»	985 »	$A_5 = 0,00060$	$G_5 = 0,0060$
			$A_0 = 0,05200$	

L'accord entre les courbes expérimentales et les points calculés est acceptable, sauf pour le minimum situé en 985 cm^{-1} dont la valeur théorique, 0,18 est plus petite que la valeur mesurée 0,31 : cet écart peut être dû à une résolution spectrale insuffisante, la largeur théorique du minimum étant de 8 cm^{-1} , tout juste un peu supérieure à la largeur spectrale estimée de 5 cm^{-1} avec les fentes utilisées.

Il est probable enfin que les effets de surface, mis en évidence de façon certaine [15] [5] doivent pouvoir expliquer que le maximum observé en 1000 cm^{-1} , de 0,83, soit plus faible que le maximum théorique de 0,87.

C) J'ai tracé sur les fig. 7 et 8 les indices n et k déduits de l'équation (3) appliquée au chlorate :

a) L'indice d'extinction n 'est que de 0,005 en 1026 cm^{-1} , valeur relativement faible comparativement au fort pic d'absorption situé en 995 cm^{-1} pour $k=3,1$.

La fréquence 1026 cm^{-1} provoque le maximum du pouvoir réflecteur situé en 1000 cm^{-1} et semble correspondre à la fréquence RAMAN située, elle aussi en 1026 cm^{-1} , dont l'origine et la nature sont controversées [7] [8]. Dans l'interprétation actuelle, cette fréquence serait dégénérée et associée à une vibration de l'ion interne ClO_3 ?

b) La fréquence dégénérée 985 cm^{-1} provoque le maximum de réflexion situé en 977 cm^{-1} et correspond, sans difficulté, à la fréquence RAMAN 984 [7]. Elle provoque un maximum d'absorption en 969 cm^{-1} en accord avec les 969 cm^{-1} observés par Mlle DEBEAU [6].

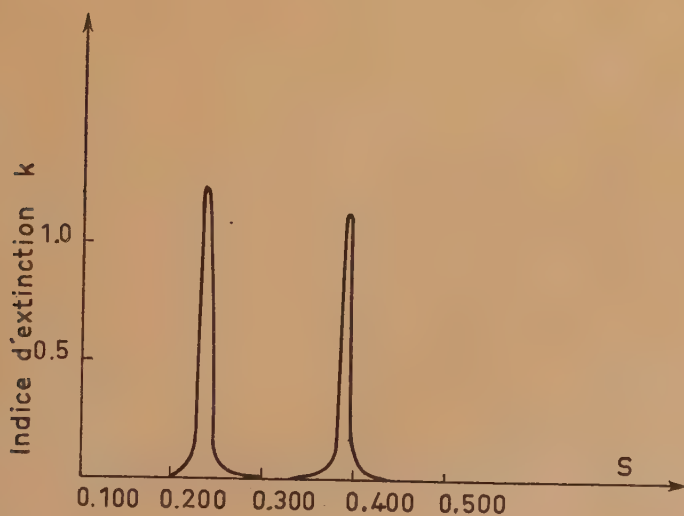
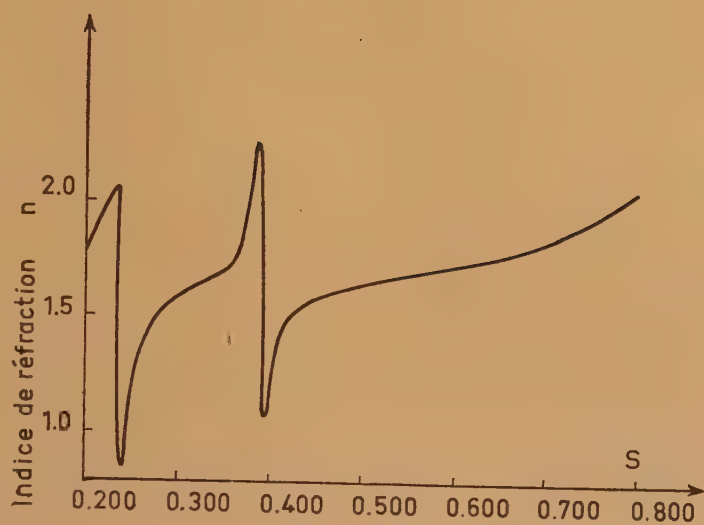


FIG. 7

Constantes infrarouges du chlorate de 420 cm^{-1} à 800 cm^{-1} .

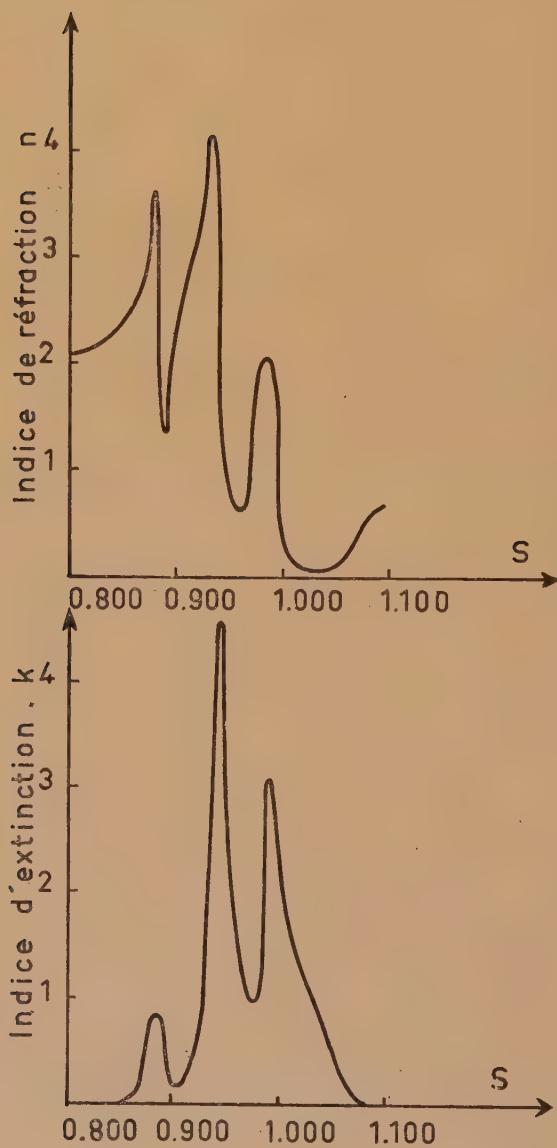


FIG. 8
Constantes infrarouges du chlorate de 800 cm^{-1} à 1050 cm^{-1} .

c) La fréquence simple 938 cm^{-1} provoque le rayon restant situé en 938 cm^{-1} et un maximum d'absorption au même nombre d'onde d'intensité moyenne $k = 0,9$, en accord avec tous les auteurs [6] [11]. Cette fréquence correspond sans difficulté à la fréquence RAMAN 936 cm^{-1} [7].

d) Les deux fréquences 625 cm^{-1} , simple, et 490 cm^{-1} dégénérée sont manifestement en bon accord avec les fréquences RAMAN observées en 625 cm^{-1} et 487 cm^{-1} [7] [10].

IV) RAYONS RESTANTS DU CHLORATE ET DU BROMATE A LA TEMPÉRATURE DE L'AIR LIQUIDE.

A) J'AI MESURÉ, avec le dispositif décrit dans la première partie, les variations du pouvoir réflecteur à la température de l'air liquide d'un monocristal de chlorate de sodium pour des fréquences variant de 900 à 1100 cm^{-1} .

Les résultats de ces expériences sont reportés sur la fig. 9. Je n'ai pas observé de déplacement appréciable des positions des maxima de réflexion, inchangées par rapport à leur position à la température ordinaire.

J'ai observé, par contre, une augmentation nette des pouvoirs réflecteurs maxima : $0,56$ à 940 cm^{-1} , $0,90$ à 977 cm^{-1} , $0,95$ à 1000 cm^{-1} , ainsi que la baisse du minimum situé en 985 cm^{-1} qui est égal à $0,15$ à la température de l'air liquide.

J'ai reporté sur le graphique expérimental les POINTS CALCULÉS pour les valeurs suivantes des paramètres :

$s_1 = 0,88925$	soit	938 cm^{-1} ,	$A_1 = 0,00042$	$T = 0,0010$
$s_2 = 0,39201$	»	625 »	$A_2 = 0,00058$	$U = 0,0016$
$s_3 = 1,05267$	»	1026 »	$A_3 = 0,00700$	$V = 0,0007$
$s_4 = 0,24201$	»	490 »	$A_4 = 0,00038$	$W = 0,0016$
$s_5 = 0,97001$	»	985 »	$A_5 = 0,00060$	$G_5 = 0,0020$
			$A_0 = 0,05200$	

Le rapport des températures absolues $288/93$ entre la température « ordinaire » voisine de 15°C et celle de -180°C , est de $3,1$, valeur voisine du rapport de 3 qui existe entre les U et G des vibrations s_1 et s_5 , à la température ordinaire et à la température de l'air liquide : la diminution des constantes d'amortissement est donc beaucoup plus faible que celle qui correspondrait à une variation en T^3 [16]. Il semble par contre que la loi de variation en T de BLACKMAN et NEUBERGER [17] corresponde davantage à la variation des constantes d'amortissement que l'on observe ci-dessus pour le cristal de chlorate de sodium.

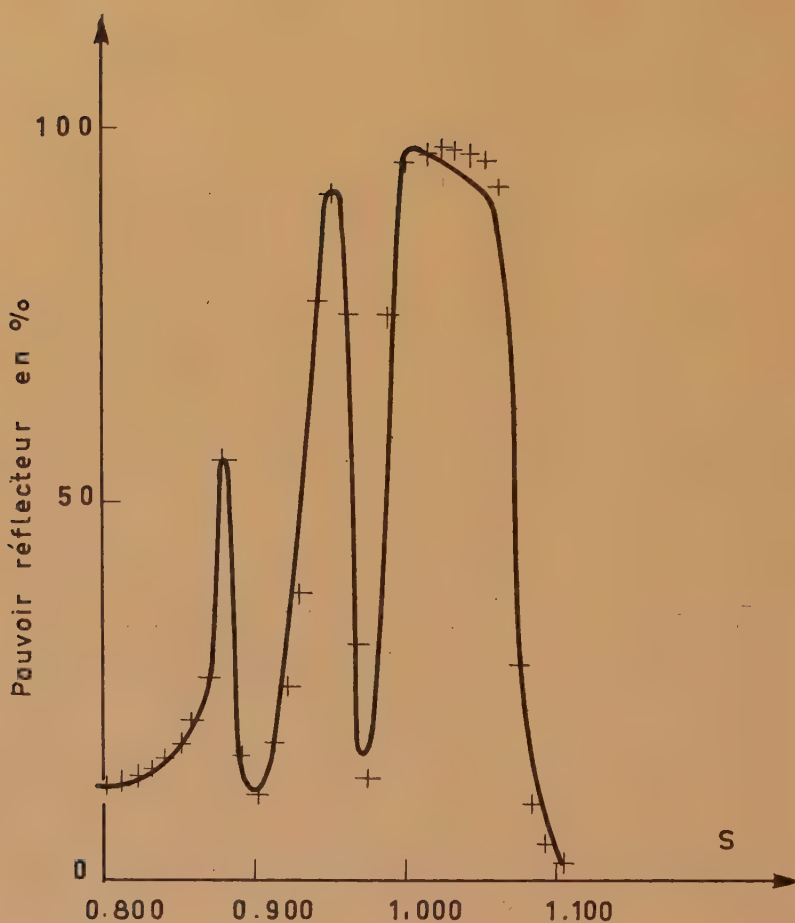


FIG. 9

Pouvoir réflecteur du chlorate à la température de l'air liquide de 800 à 1 050 cm^{-1} .

B) J'AI MESURÉ le pouvoir réflecteur du cristal de bromate de sodium à la température de l'air liquide dans l'intervalle (800 - 960 cm^{-1}).

Les résultats sont reportés en trait continu sur la fig. 9 bis. Les positions en fréquence sont pratiquement inchangées comme dans le cas du chlorate (à noter cependant un léger déplacement vers le visible de l'ordre de 6 cm^{-1} à la limite de résolution de l'appareil).

Les intensités de réflexion sont plus grandes qu'à la température ordinaire : 0,93 et 0,93.

Je n'ai pas observé de baisse sensible du minimum situé entre les deux maxima.

Les points en croix reportés sur la fig. 9 bis sont calculés pour :

$$\begin{array}{llll} s_1=0,69001 & \text{soit} & 830 \text{ cm}^{-1} & A_1=0,00015 & T=0,00180 \\ s_2=0,19892 & \text{»} & 445 \text{ »} & A_2=0,00052 & U=0,00003 \\ s_3=0,72560 & \text{»} & 850 \text{ »} & A_3=0,00550 & V=0,00120 \\ & & & A_0=0,05200 & \end{array}$$

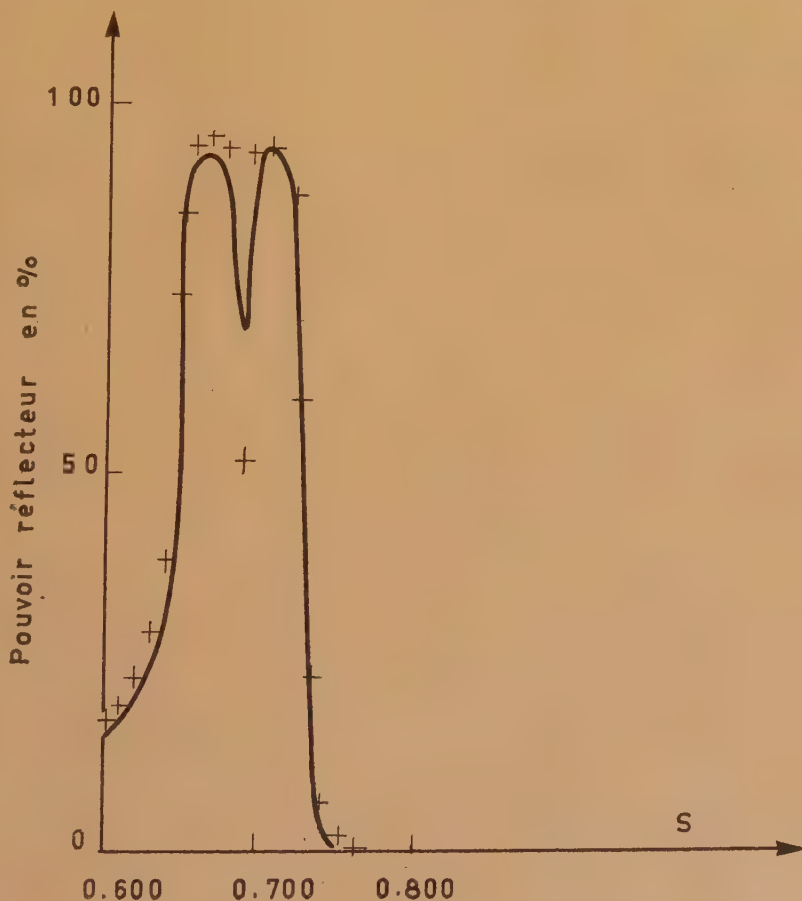


FIG. 9 bis

Pouvoir réflecteur du bromate à la température de l'air liquide
de 600 à 800 cm^{-1} .

La loi en T de BLACKMAN et NEUBERGER semble donc, à nouveau correspondre à la loi de variation des constantes d'amortissement en fonction de la température pour le cristal de bromate.

V) APPLICATION DES FORMULES DE DRUDE ET LORENTZ.

L'accord entre les expériences et les calculs des paragraphes III et IV établit la validité d'une formule de dispersion infrarouge du type EWALD (équation 3), pour les cristaux de chlorate et de bromate de sodium.

Il est logique de tenter de réaliser un accord semblable par application des formules (1) et (2) qui sont déduites des théories de DRUDE et de LORENTZ : c'est ce que je fais maintenant.

A) Théorie de Drude.

Que ce soit dans le cas du bromate comme dans le cas du chlorate, l'accord obtenu par l'équation (1) est médiocre, nettement

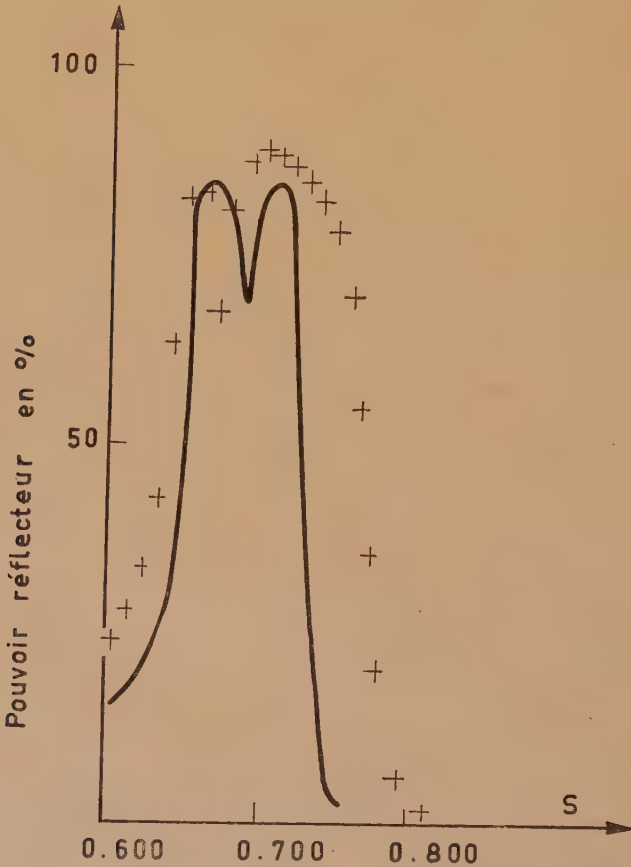


FIG. 10

Pouvoir réflecteur du bromate de 600 à 800 cm^{-1} .

Les croix sont les points théoriques calculés par la formule (1) de type DRUDE

inférieur à celui obtenu, à nombre d'essais égaux, avec l'équation (3). J'ai reporté sur les fig. 10 et 11 les meilleurs calculs pour le bromate et pour le chlorate : le trait continu étant expérimental comme précédemment. *On voit que les largeurs spectrales calculées sont plus grandes que les largeurs spectrales mesurées*, bien que l'accord soit admissible (?) en ce qui concerne les intensités et les positions des maxima de réflexion calculées.

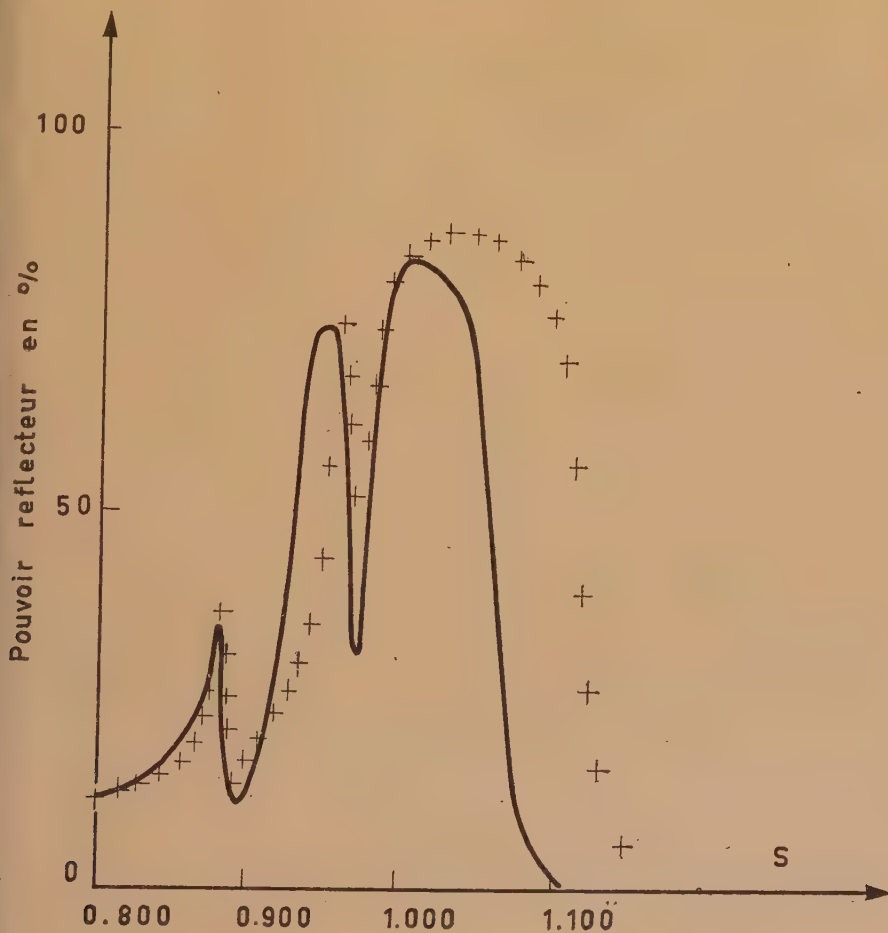


FIG. 11

Pouvoir réflecteur du chlorate de 800 cm^{-1} à $1\,050\text{ cm}^{-1}$.

Les croix sont les points théoriques calculés par la formule (1) de type DRUDE.

Je crois pouvoir dire que, la théorie de DRUDE, si on limite le nombre des fréquences comme je l'ai fait à 3 pour le bromate et à 5 pour le chlorate, ne peut pas être mise en accord satisfaisant avec mes expériences. Cela ne préjuge évidemment rien de la conclusion à laquelle on arriverait peut-être par le rajout de fréquences supplémentaires comme le fait par exemple KLEINMAN [18] dans le cas du quartz.

B) Théorie de Lorentz.

J'ai reporté sur les fig. 12 et 13 les meilleurs calculs obtenus, dans la région allant de 800 à 1100 cm^{-1} , pour les valeurs suivantes des paramètres dans les deux cas du bromate et du chlorate.

BROMATE :

$s_1=0,69001$	$A_1=0,0120$	$T=0,0050$
$s_2=0,19892$	$A_2=0,0010$	$U=0,0001$
$s_3=0,72560$	$A_3=0,0057$	$V=0,0030$
	$A_0=0,0760$	

CHLORATE :

$s_1=0,88925$	$A_1=0,0018$	$T=0,0030$
$s_2=0,39201$	$A_2=0,0012$	$U=0,0050$
$s_3=1,01000$	$A_3=0,0120$	$V=0,0030$
$s_4=0,24201$	$A_4=0,0050$	$W=0,0050$
$s_5=0,97001$	$A_5=0,0024$	$G_5=0,0060$
	$A_0=0,0760$	

L'accord avec l'expérience est, aux erreurs d'expérience près, aussi satisfaisant qu'avec l'emploi de la formule (3) de type EWALD.

On notera cependant que, les « forces » déduites de l'application de la formule de LORENTZ sont, ou sensiblement égales à celles déduites de la formule (3), ou supérieures, sans jamais leur être inférieures : ce qui semble conforme à l'idée que les « forces » EWALD sont bien relatives au volume le plus petit, celui des ions chlorate ou bromate.

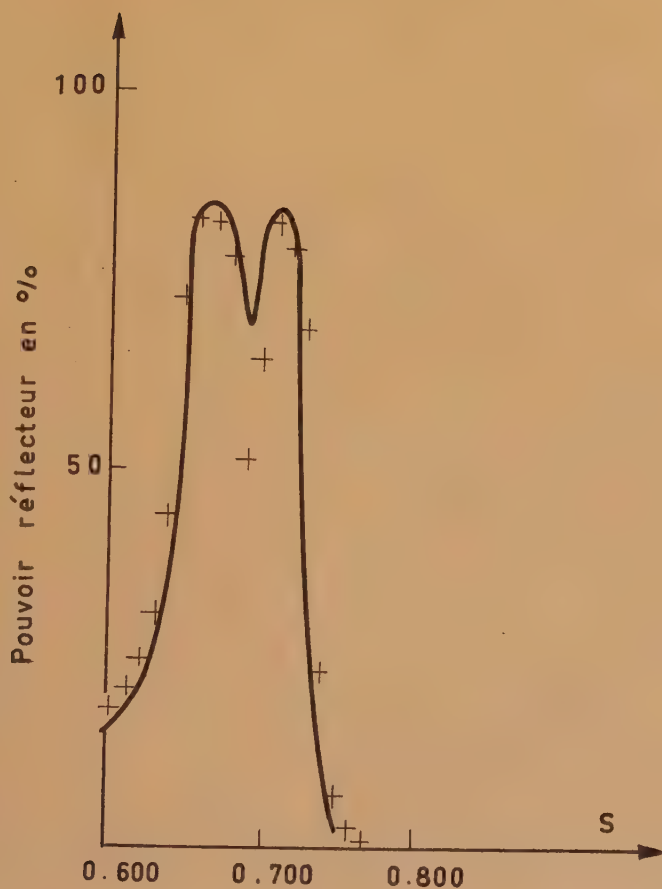


FIG. 12

Pouvoir réflecteur du bromate de 600 à 800 cm^{-1} .

Les croix sont les points théoriques calculés par la formule (2)
de type LORENTZ.

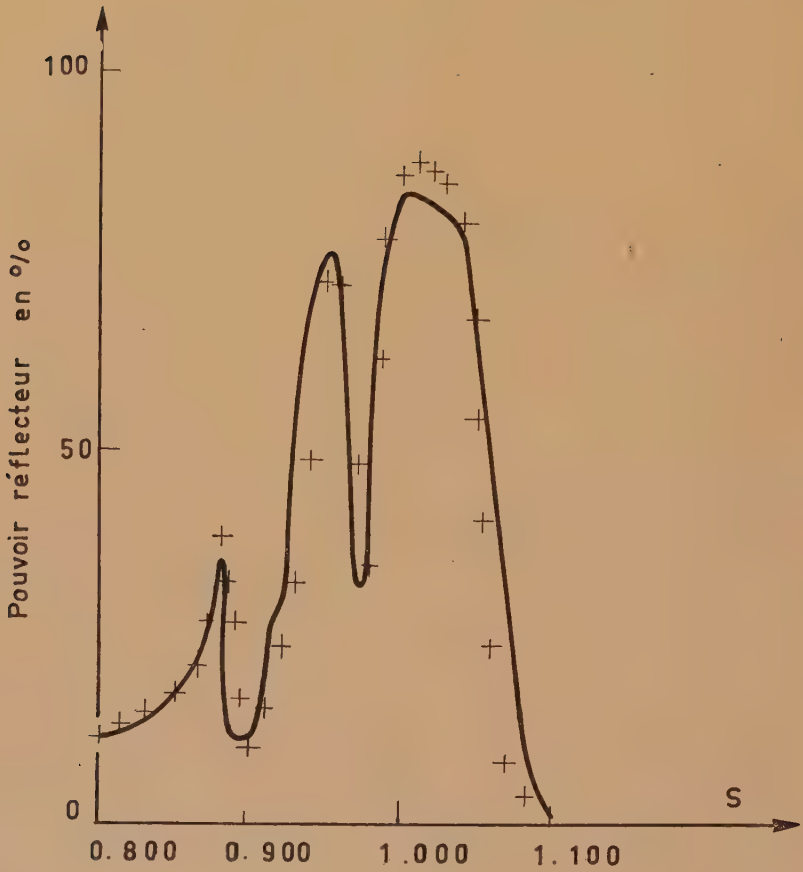


FIG. 13

Pouvoir réflecteur du chlorate de 800 à 1 050 cm^{-1} .

Les croix sont les points théoriques calculés par la formule (2)
de type LORENTZ.

BIBLIOGRAPHIE DE LA TROISIÈME PARTIE

- [1] ZACHARIASEN W. — *Z. Kristallographie, Dtsch.*, 1935, **71**, 517.
 - [2] DICKINSON et GOODUHE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 2045.
 - [3] WYCKOFF. — *Crystal structures*, 1946.
 - [4] HERZBERG G. — *Infrared a. Raman spectra*, 1960, p. 154.
 - [5] DUVERNEY R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1962, **254**, 1954.
 - [6] DEBEAU M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **256**, 109.
 - [7] MATHIEU J.-P. — *Colloques internationaux*, 1958, N° 7.
COULET, POULET et MATHIEU J.-P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1721.
 - [8] ROUSSET A., LAVAL J. et LOCHET R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, 886.
 - [9] SHANTA KUMARI. — *Proc. Indian Acad.*, 1948, **28**, 500.
 - [10] ANANTHANARAYANAN. — *Z. Phys., Dtsch.*, 1962, **159**, 51.
 - [11] ROCCHICCIOLI C. — *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2922.
 - [12] HOLLENBERG J.-L. et DOWS D.-A. — *Spect. Chimica Acta*, 1960, **16**, 1155.
 - [13] BORN M. — *Optik*, 1933.
 - [14] PARODI. — *Thèse*, Paris, 1938.
 - [15] KLEINMAN D.-A. — *Phys. Rev., U.S.A.*, 1960, **118**, 110.
 - [16] BORN M. et HUANG K. — *Dynamical theory of crystal lattices*, 1956.
 - [17] BORN M. et BLACKMAN. — *Z. Phys., Dtsch*, 1933, **86**, 421.
 - [18] KLEINMAN D.-A. — *Phys. rev., U.S.A.*, 1961, **121**, 1324.
-

CONCLUSION

J'AI TRANSFORMÉ *un bloc monochromateur commercial S3A, GRUBB et PARSONS, simple faisceau, à prismes, en un bloc monochromateur pouvant fonctionner aussi bien avec des prismes qu'avec des réseaux comme éléments disperseurs : la séparation des ordres dans ce dernier cas est obtenue simplement par l'emploi de filtres interférentiels de la série 200 KODAK, qui permettent d'atteindre la longueur d'onde de dix microns.*

J'AI CONSTRUIT :

— le *bloc source*, ainsi que le bloc condenseur de concentration du rayonnement, à la sortie du monochromateur, sur le cristal et sur le récepteur infrarouge (thermopile ou GOLAY) ;

— le *bloc mécanismes*, d'entraînement continu et discontinu des longueurs d'onde, avec arrêt de temps variable, possible, sur chacune d'elles ;

— un *disque à cristaux*, avec sa commande périodique, réalisant la substitution automatique et rigoureuse des cristaux les uns aux autres, et au miroir de référence, transformant ainsi l'appareil simple faisceau, en un appareil double, triple, quadruple faisceau pouvant fonctionner, aussi bien en transmission qu'en réflexion ;

— un *réflectomètre*, à la sortie du monochromateur, permettant la mesure du pouvoir réflecteur des cristaux à la température de l'air liquide.

J'AI CONSTRUIT, et étudié théoriquement et expérimentalement *des polariseurs à lames minces de sélénium*. J'ai mis au point la fabrication en série de ces polariseurs destinés aux chercheurs du Laboratoire.

J'AI MESURÉ le pouvoir réflecteur infrarouge des monocristaux de chlorate et de bromate de sodium, à la température ordinaire et à la température de l'air liquide.

L'INTERPRÉTATION DE CES EXPÉRIENCES *m'a conduit à développer une théorie nouvelle* des équations de dispersion des cristaux cubiques, inspirée de la théorie d'EWALD et applicable dans la mesure où les interactions entre les différents réseaux de charges restent faibles.

J'applique mon calcul, dans le cas du visible, et j'en déduis des *charges effectives* de l'électron dans les cristaux du type CsCl et ClNa.

L'application de ma théorie aux cristaux de chlorate et de bromate de sodium est en accord avec les mesures du pouvoir réflecteur infrarouge que j'ai faites de ces deux cristaux.

J'en déduis, en particulier, les « forces » des oscillateurs relatives aux volumes ioniques des pyramides chlorate et bromate.

Je montre que la théorie de LORENTZ peut, elle aussi, rendre compte de mes expériences.

Je montre enfin que l'accord permis par la théorie de DRUDE est médiocre quand on limite, comme je le fais, le nombre des fréquences fondamentales à 3 pour le bromate et à 5 pour le chlorate.

EN DÉFINITIVE, les grandeurs microscopiques que l'on évalue par accord entre la théorie et l'expérience n'ont de valeur réelle que dans la mesure où la théorie est, elle-même, la plus complète et la plus rigoureuse que possible. Les trois théories de DRUDE, LORENTZ et celle que je propose ne sont pas à l'abri de cette critique fondamentale.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	9
Introduction	11

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILLAGE INFRAROUGE SPECTROSCOPIQUE

CHAPITRE I. Disposition optique	15
I. Bloc source	16
II. Bloc monochromateur	19
III. Montages annexes	28
CHAPITRE II. Mécanismes	31
I. Montage du réseau sur la plate-forme du S3A	31
II. Entraînement continu des longueurs d'onde	35
III. Entraînement discontinu des longueurs d'onde et disque cristaux	36
CHAPITRE III. Polariseurs à lames minces de sélénium	41
I. Technique de la fabrication	41
II. Mécanisme et qualité de la polarisation	45
III. Transmission d'une lame prismatique	53
Bibliographie de la Première Partie	57

DEUXIÈME PARTIE

THÉORIES CLASSIQUES DE LA DISPERSION OPTIQUE

CHAPITRE I. Théories de Drude et de Lorentz	61
I. Introduction	61
II. Théorie de DRUDE	62
III. Théorie de LORENTZ	63
CHAPITRE II. Théorie d'Ewald	65
I. Introduction	65
II. Le modèle théorique d'EWALD	66
III. Potentiel total en dehors des nœuds	68
IV. Le problème du champ effectif et l'équation de dispersion	69
CHAPITRE III. Application de la théorie d'Ewald à certains cristaux cubiques réels dans le visible	71
I. Le modèle à deux réseaux de charges	71
II. Généralisation : modèle à n réseaux cubiques	74
III. Application dans le visible à certains cristaux cubiques	76
Bibliographie de la Deuxième Partie	79

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE INFRAROUGE, THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE MONOCRISTAUX DE BROMATE ET DE CHLORATE DE SODIUM

CHAPITRE I. Les équations théoriques de dispersion infrarouge	83
I. Introduction	83
II. Polarisabilités longitudinale et transversale des motifs XY_3 ...	85
III. Equation de DRUDE et de LORENTZ	89
IV. Equation de type EWALD	90
CHAPITRE II. Confrontation de la théorie et de l'expérience	93
I. Introduction	93
II. Rayons restants du bromate de sodium	95
III. Rayons restants du chlorate de sodium	98
IV. Rayons restants du chlorate et du bromate à la température de l'air liquide	103
V. Application des formules de DRUDE et de LORENTZ	106
Bibliographie de la Troisième Partie	111
Conclusion	113

DEUXIÈME THÈSE :

L'EFFET « LASER » ET SES APPLICATIONS

VU et permis d'imprimer :
Montpellier, le 3 avril 1963.

Le Recteur
de l'Académie de Montpellier :
G. RICHARD.

VU et approuvé :
Montpellier, le 4 avril 1963.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences :
B. CHARLES.

